ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

GELEITET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

ROBERT LUTHER

EINUNDSECHZIGSTER BAND

MIT 3 TAFELN UND 88 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE AUTOREN- UND SACHREGISTER ZU BAND LVIII—LXI.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1908

Inhalt des einundsechzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 29. Oktober 1907.

Heft 2.

Ausgegeben am 26. November 1907.

Heft 3.

Ausgegeben am 8. Dezember 1907.

Heft 4.

Ausgegeben am 21. Januar 1908.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 31. Januar 1908.

Heft 6.

Ausgegeben am 25. Februar 1908.

Die Absorption komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett; über farbvertiefende Wirkungen von Schwermetallen.

Von

A. Byk.

(Aus dem Laboratorium für Photochemie und Spektralanalyse an der Technischen Hochschule Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

Allgemeiner Teil.

Formulierung der Aufgabe.

Die Lehre vom Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution zerfällt beim gegenwärtigen Stande dieses Teiles der optischen Chemie in zwei nahezu völlig voneinander getrennte Gebiete. Die Auffassung ist nämlich eine wesentlich verschiedene, je nachdem sich die Fragestellung auf anorganische oder organische Verbindungen bezieht. Bei den organischen Körpern mit ihren wenigen konstituierenden Elementen, die sich in so mannigfaltiger Weise miteinander verknüpfen lassen, spielt, wie in andern Beziehungen, so auch in spektralanalytischer Hinsicht die Art von deren Zusammenstellung, die Bindungsweise, die entscheidende Rolle. Umgekehrt entstehen die anorganischen Verbindungen durch Zusammenlagerung einer weit grössern Anzahl von Elementen, die aber in der Möglichkeit ihrer Gruppierung viel beschränkter sind. Dazu kommt, dass unsere Kenntnisse von der Molekularstruktur in der anorganischen Chemie hinter denen in der organischen zurückgeblieben sind, während anderseits der Vergleich der Eigenschaften der einzelnen Elemente als solcher an dem periodischen System eine feste Anlehnung findet. So erscheint es natürlich, dass die Fragestellung nach dem Zusammenhang von Farbe und chemischer Beschaffenheit auf anorganischem Gebiete wesentlich nicht an die Atomgruppierung, sondern an den individuellen Charakter der einzelnen Elemente, ihr Atomgewicht,

ihre elektropositive, resp. elektronegative Natur anknüpft. Dabei haben begreiflicherweise als Untersuchungsmaterialien in erster Linie diejenigen anorganischen Körper gedient, bei denen eine Beeinflussung der elementaren Eigenschaften durch konstitutive Einflüsse von Bindungen am ehesten vermieden sein dürfte, nämlich die freien Elemente und die elementaren Ionen in wässeriger Lösung. Die bei den freien Elementen erhaltenen Resultate haben bezüglich der sogenannten Serienspektren der Metalldämpfe gesetzmässige Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern einer und derselben Vertikalreihe des periodischen Systems ergeben[1]); bei Elektrolyten handelte es sich hauptsächlich um den Nachweis der Unabhängigkeit der Absorption der einfachen Kationen von derjenigen des Anions in völlig dissociierten Lösungen[2]).

Dagegen hat sich die optische Chemie von den komplexen Metallverbindungen, bei denen auch in Lösung eine wirkliche Bindung des Metalls an den Rest des Moleküls stattfindet, bisher ziemlich zurückgehalten. In der Tat besteht hier eine auf den ersten Blick verwirrende Mannigfaltigkeit der Färbungen. Es sei nur an die bekannten komplexen Eisencyanverbindungen erinnert, die gelb (gelbes Blutlaugensalz), rot (rotes Blutlaugensalz) und blau (lösliches Berlinerblau) auftreten sowie an kupfer- und alkalihaltige Derivate des Succinimids, die abnorme ziegelrote, violette und ultramarinblaue Farbtöne zeigen[3]). Der Umstand, der die Erkenntnis von Gesetzmässigkeiten hier gegenüber den rein organischen Verbindungen erschwert, ist nun offenbar der, dass bei vielen Schwermetallen eine deutlich hervortretende Eigenabsorption des Atoms sich über die durch die Bindungsweise hervorgerufene superponiert. Indes hat z. B. Kurnakow[4]) versucht wenigstens gewisse Farbänderungen bei einigen Metallkomplexverbindungen plausibel zu machen, indem er die Farbe des Metalls als solchen in manchen einfachen Verbindungen als gegeben hinnahm und nur den Einfluss des Hinzutretens gesättigter Moleküle zum Metallatom daraufhin untersuchte, ob es eine Erhöhung oder Vertiefung des Farbtons ergab[5]). Kurnakow

[1]) Kayser, Handb. der Spektroskopie **2**, Kapitel VIII.

[2]) S. Rudorf: „Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie“, Ahrens' Chem. Techn. Vorträge **9** (1904).

[3]) Vgl. H. Ley und F. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 705 (1907); Tschugaeff ebenda, S. 1973. Bezüglich der Kupferderivate anderer Imide siehe H. Ley und F. Müller ebenda, S. 2950.

[4]) Z. f. anorg. Chemie **17**, 207 (1898).

[5]) Diese Ausdrücke sind in dem Sinne zu verstehen, in dem sie von M. Schütze, Diese Zeitschr. **9**, 114 (1892), in der Lehre vom Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen gebraucht werden.

findet so, dass bei komplexen Verbindungen NH_3 und H_2O sich als hypsochrome[1]) Gruppen verhalten, und führt als Beispiel eine Reihe von Kobaltsalzen an, bei denen sich der Farbton sukzessive erhöht: $CoCl_3 - 4NH_3$ (Praseosalz, grün), $CoCl_3\,5NH_3$ (Purpureosalz, scharlachrot), $CoCl_3 - 6NH_3$ (Luteosalz, gelb). Diese Betrachtungsweise, die allerdings einen gewissen Anschluss an die Gesetzmässigkeiten auf organischem Gebiete schafft, bringt indes zwei neue Momente hinein, die wohl die weitere Anwendung solcher Überlegungen hintangehalten haben. Einmal bleibt, wie bereits erwähnt, die Farbe des Metallatoms sozusagen als qualitas occulta bestehen, und ausserdem sind gesättigte Moleküle wie NH_3 und H_2O als Hypsochrome für die Wittsche Formulierung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zunächst auch ein vollständiges Novum. Um zu prüfen, ob und wie weit diese wirklich auf komplexe Metallverbindungen anwendbar sind, wird man suchen müssen sich von den beiden genannten Umständen frei zu machen.

Man wird zunächst gut daran tun, die gerade der anorganischen im Gegensatz zur organischen Chemie vorzugsweise eigentümlichen Molekularverbindungen bei der Untersuchung durch solche zu ersetzen, welche nur Bindungen durch Hauptvalenzen enthalten, und die ausserdem bis auf das eine gefärbte Metall, das man speziell untersuchen will, nur aus den vier Organogenen C, H, O, N bestehen[2]). Dabei befindet man sich dann bezüglich des gesamten Moleküls, mit Ausnahme des einen Metallatoms, unter Verhältnissen, die gerade in bezug auf den Zusammenhang von Farbe und Konstitution genau studiert sind. Geeignete Körper sind z. B. die von Bullnheimer und Seitz[3]) untersuchten Kupferoxydalkalitartrate.

Um die Eigenfarbe des Metallatoms zu eliminieren, wird es zweckmässig sein, statt mit dem Auge die gemischten Farbtöne zu untersuchen, eine spektrale Zerlegung vorzunehmen. Aber auch so bleiben in dieser Hinsicht noch beträchtliche Schwierigkeiten bestehen. Es ist zunächst zweifelhaft, ob selbst dann eine solche Elimination überhaupt möglich ist. Die Frage kommt darauf hinaus, ob die Absorption gefärbter Metallverbindungen dem einen oder dem andern der beiden folgenden denkbaren Typen entspricht. Es könnte erstens sein, dass die Wirkung einer Bindung auf die Farbe eines Metallatoms lediglich

---

[1]) Hypsochrom = farberhöhend, s. Schütze, a. a. O.

[2]) Allenfalls dürften sie noch als Säuren in Lösung abgespaltenes farbloses Alkalimetall enthalten.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2347 (1899).

darin besteht, den Absorptionsstreifen oder auch die einseitige Absorption des betreffenden Elementes zu verschieben oder irgendwie anderweitig zu modifizieren. Unter diesen Umständen könnte natürlich von einer Elimination in dem oben erwähnten Sinne nicht die Rede sein. Die Verhältnisse könnten aber zweitens auch so liegen, dass beim Übergang vom freien Ion zum intraradikal gebundenen Metall die Eigenabsorption des Ions zwar modifiziert wird oder auch nicht, dass aber infolge der eingetretenen festen Bindung in irgend einem andern Teile des Spektrums, der zuvor absorptionsfrei war, nun eine neue, dieser Bindung eigentümliche Absorption auftritt. Diese dürfte natürlich in weit höherem Masse von der Eigenabsorption des Metalles unabhängig sein, und solche Absorptionsgebiete werden sich demgemäss zum Studium der absorptiven Wirkung der Bindung im Sinne der Wittschen Theorie besonders eignen.

Diese Betrachtung gibt uns einen Fingerzeig dafür, welche gefärbten Metalle für unsere Zwecke die besten Aussichten bieten werden. Man erinnert sich daran, dass, wie dies hauptsächlich aus Hartleys und seiner Mitarbeiter[1]) Untersuchungen hervorgeht, die für die Bindungsverhältnisse im Molekül charakteristischen Absorptionsspektren meistens im Ultraviolett liegen, und dass die Entstehung sichtbarer Färbungen im wesentlichen durch das Hineinrücken der ultravioletten Absorption in das sichtbare Gebiet infolge der Einführung bathochromer[2]) Gruppen zustande kommt[3]). Die eventuelle, von der Bindungsweise des Metalls allein abhängige Absorption werden wir also vor allem am violetten Ende des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett zu suchen haben. Die Eigenfarbe des Metallions wird uns demgemäss am wenigsten stören, wenn die ihr entsprechende Absorption am roten Ende des Spektrums ihren Sitz hat. Das ist aber der Fall bei den blaugefärbten[4]), völlig dissociierten Salzen des zweiwertigen Kupfers mit farblosen Säuren, wie in den verdünnten Lösungen von Kupfersulfat[5]). Also auch von diesem Standpunkte aus eignen sich die vorher erwähnten Verbindungen vom Typus der Kupferoxydalkalitartrate als Untersuchungsmaterialien

Kupfer als Bathochrom.

Vergleicht man solche alkalische kupferhaltige Tartratlösungen und Kupfersulfatlösungen gleicher Konzentration miteinander, so zeigen die

[1]) S. Kayser, a. a. O. **3**, 149 ff.

[2]) Bathochrom = farbvertiefend, s. Schütze, a. a. O.

[3]) Siehe hierzu Nernst, Lehrb. d. theor. Chemie 5. Aufl. S. 342.

[4]) Die sichtbare Färbung ist natürlich der Farbe des Absorptionsgebietes komplementär. [5]) Vgl. hierzu E. Müller, Ann. d. Physik [4] **12**, 785 (1903).

erstern, wie das von der Fehlingschen Lösung her ja allgemein bekannt ist, eine ausserordentlich viel tiefere blaue Nuance, und die spektroskopische Untersuchung ergibt, dass die beim Kupfersulfat vorhandene, aus dem Ultrarot hervorkommende einseitige Absorption beträchtlich nach dem violetten Ende hin vorgeschoben ist. Also eine Modifikation des sichtbaren Kupferionenspektrums hat durch das Eintreten einer intraradikalen Bindung in der Tat stattgefunden. Damit aber diese alkalischen Lösungen brauchbare Untersuchungsmaterialien seien, muss im Sinne der Ausführungen von S. 4 in einem andern Teile des Spektrums eine Absorptionsänderung auftreten, und zwar nach den Bemerkungen des vorangehenden Absatzes im Ultraviolett oder am violetten Ende des sichtbaren Spektrums.

Das ist nun bei den kupferhaltigen alkalischen Weinsäurelösungen in der Tat der Fall, und diese Beobachtung bildet den experimentellen Ausgangspunkt vorliegender Arbeit. Auf die Eigentümlichkeiten der Absorption der Fehlingschen Lösung im Ultraviolett wurde ich zuerst durch eine photochemische Tatsache aufmerksam. Diese Flüssigkeit zeigt nämlich eine Lichtempfindlichkeit für Strahlen, die wenig unter 400 $\mu\mu$ liegen[1]). In diesem Spektralgebiet muss demgemäss nach dem sogenannten „photochemischen Absorptionsgesetz“[2]) eine optische Absorption vorhanden sein. Diese liess sich denn auch nachweisen.

Folgendermassen konnte man ihre Existenz zeigen sowie klar machen, dass sie erst durch die Komplexbildung entsteht. Um den Einfluss derselben auf die Absorption festzustellen, wurde in der Art verfahren, dass Lösungen von Kupfersulfat und Natriumtartrat von bestimmtem, geeignetem stöchiometrischen Verhältnis zunächst hintereinander in zwei getrennten Absorptionsgefässen gleicher Schichtdicke in den Weg des Lichtes gebracht wurden, und dass man die durchgehende Strahlung mit dem Spektrographen untersuchte[3]). Dann wurden beide Lösungen vermischt und die Absorption der Mischung festgestellt. Dabei war natürlich durch geeignete Verdünnung der respektiven Lösungen dafür zu sorgen, dass das Licht in beiden Fällen die gleichen Mengen derselben Radikale zu passieren hatte. Ausserdem mussten auch die Menge des Lösungsmittels, des Wassers, sowie die Reflexionsverhältnisse der Absorptionsgefässe beide Male dieselben sein. Ist die Absorption bei dem zweiten Versuche, wie sich herausstellt, wesentlich verstärkt, so ist dann diese Verstärkung auf die neu gebildeten Komplexe zurückzuführen.

---

[1]) Byk, Diese Zeitschr. **49**, 681 (1904).

[2]) Vgl. Eder, Photochemie 3. Aufl. S. 41.

[3]) Bezüglich der Methodik im einzelnen vgl. unten S. 20.

Folgende Lösungen wurden bereitet, deren Konzentrationen wesentlich mit Rücksicht darauf gewählt waren, dass die verschiedenen Radikale sich möglichst in äquimolekularen Mengen in Lösung befanden, so weit dies anging, ohne beim Vermischen Fällungen zu erhalten:

a. 12·02 g Weinsäure (1 g-Molekül[1]) und 19·23 g Natriumhydrat (aus Natrium bereitet) (6 g-Moleküle) wurden mit destilliertem Wasser zu 100 ccm aufgefüllt.

b. 10 g mehrfach umkristallisiertes Kupfervitriol ($^1/_2$ g-Molekül) wurden zu 100 ccm gelöst.

Die Lösungen a. und b. wurden, jede zur Hälfte verdünnt, in zwei verschiedene Absorptionsgefässe gefüllt und die Absorption der hintereinandergestellten Gefässe bestimmt. Die Absorption kommt aus dem fernen Ultraviolett heraus; die Grenze der Durchlässigkeit ist 287·4 $\mu\mu$. Gleiche Mengen der Lösungen a. und b. wurden vermischt und die Mischung in ein Absorptionsgefäss gefüllt[2]). Beim Passieren dieses Gefässes durchsetzt das Licht dieselbe Art und Menge gelöster Substanz wie vorher, wenn diese auch infolge der Komplexbildung sich teilweise in anderer molekularer Gruppierung befindet. Um dieselbe Menge des Lösungsmittels wie bei dem ersten Versuche und dieselben Reflexionsverhältnisse zu haben, wurde vor das Gefäss mit der Mischung noch ein zweites mit destilliertem Wasser vorgeschaltet. Grenze der Durchlässigkeit 381·4 $\mu\mu$. Die Absorption ist also um fast 100 $\mu\mu$ durch die Komplexbildung nach der Seite der längern Wellen hin vorgeschoben worden.

Neue (geladene oder ungeladene) Molekülgattungen können sich bei der Vermischung der Flüssigkeiten durch Wechselwirkung des Kupfers mit dem Rest der Weinsäure oder durch Wechselwirkung des Natriums mit dem Reste der Schwefelsäure gebildet haben. Um zu zeigen, dass die Verstärkung der Absorption durch den erstern Umstand bedingt ist, war die Absorption einer Natriumsulfatlösung für sich zu untersuchen.

12·90 g ($^1/_2$ g-Molekül) Glaubersalz wurde zu 100 ccm gelöst und in einem Absorptionsgefäss mit vorgeschaltetem Wassergefäss die Absorption bestimmt. Die Durchlässigkeitsgrenze liegt unter 233 $\mu\mu$ und lässt sich mit Hilfe des angewandten Emissionsspektrums (Eisen) nicht genau feststellen. Von Molekülen, die Natrium und Reste der Schwefelsäure enthalten, rührt also jedenfalls die verstärkte Absorption nicht her und ist deshalb durch den Kupferweinsäurekomplex bedingt.

Ob die Absorption mit der Grenze 287·4 $\mu\mu$ wesentlich von der

[1]) Es handelt sich hier nur um Angaben von relativen Mengen.

[2]) Die Konzentration der Mischung ist diejenige von C_1 im Sinne der Bezeichnungen von S. 34.

Weinsäure oder dem Kupfer herrührt, ist durch gesonderte Untersuchung des Kupfervitriols und des weinsauren Alkalis zu entscheiden. Lösung a, zur Hälfte verdünnt und in ein Absorptionsgefäss gefüllt, ergab bei vorgeschaltetem, destilliertem Wasser die Absorptionsgrenze 241·4 $\mu\mu$, Lösung b, ihrerseits zur Hälfte verdünnt, mit vorgeschaltetem Wasser 293·2 $\mu\mu$. Da sich die Kupferverbindung hier als stärker absorbierend erweist als die Weinsäureverbindung, so ist der Einfluss des Kupfers neben dem des organischen Restes innerhalb des komplexen Moleküls zu beachten.

Bei einer Kupferkonzentration, bei welcher in einer Kupfersulfatlösung bereits vollständige elektrolytische Dissociation eingetreten ist[1]), erhielt man für die Fehlingsche Flüssigkeit als Grenze der einseitigen Absorption im Ultraviolett 341·1 $\mu\mu$[2]), während eine Kupfersulfatlösung von gleichem Kupfergehalt als Grenze für die Absorption des Kupferions 238·3 $\mu\mu$ und eine solche von weinsaurem Alkali mit Überschuss von freiem Alkali 234·5 $\mu\mu$ ergab.

Die Bindungsweise des Kupfers in diesen komplexen Lösungen ist von Kahlenberg[3]) untersucht worden. Aus seinen elektromotorischen Messungen folgt mit Sicherheit, dass in ihnen keine Kupferionen in irgendwie in Betracht kommender Menge existieren, und dass das Kupfer darin in intraradikaler Form an Sauerstoff nach dem Schema $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>Cu$ gebunden ist. Ob seine Verteilungsweise der Metallatome auf die carboxylischen und alkoholischen Hydroxyle zutreffend ist, kann dahingestellt bleiben.

Die aus obigen Zahlen hervorgehende starke Absorptionsverschiebung stellt sich also als Effekt einer Substitution von Wasserstoff durch Kupfer innerhalb des Moleküls der Weinsäure dar. Diese Wirkung lässt sich nun aber ohne Annahme einer spezifischen Eigenabsorption des Kupferatoms rein aus den Prinzipien der organischen Farbchemie herleiten. Der Ersatz des Wasserstoffs durch eine schwere Gruppe[4]), einen Methyl-, Äthylrest usw., bedingt ja eine Verschiebung der Absorption nach dem roten Ende des Spektrums[5]), und zwar, wie man

---

[1]) Siehe unten S. 30.

[2]) Die Konzentrationen entsprechen denjenigen von C_5 im Sinne des Schemas auf S. 34.

[3]) Diese Zeitschr. **17**, 577 (1895).

[4]) Auf das Molekulargewicht kommt es unter vergleichbaren Umständen vor allem an. Siehe hierzu Nernst, Lehrb. d. theor. Chemie 5. Aufl., S. 341.

[5]) H. Kaufmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution", S. 44, Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge IX; Schütze, a. a. O. S. 136.

sehr anschaulich zu sagen pflegt, weil die Beschwerung des Moleküls die Schwingungen verlangsamt. Nicht anders wie ein solcher Alkylrest würde sich für das ultraviolette Spektralgebiet das Kupfer verhalten.

Damit scheint die Absorptionsvermehrung der komplexen Kupferverbindung gegenüber derjenigen des weinsauren Alkalis verständlich. Das Kupfer ist dann nichts anderes wie eine Art von speziellem, bathochromem Alkyl. Diese Anschauung erscheint um so mehr berechtigt, als nach Schütze[1]) bei analogen freien Elementen mit Erhöhung des Atomgewichts vielfach eine Vertiefung der Farbe verbunden ist (*F*, *Cl*, *Br*, *J*) und somit die Vertikalreihen des periodischen Systems auch in dieser Beziehung den homologen Reihen der organischen Chemie an die Seite treten. Für uns ist speziell von Wichtigkeit, dass derartige Gesetzmässigkeiten auch für die Metalldämpfe gelten[2]), zunächst für die Emissions-, nach dem Kirchhoffschen Gesetz aber weiterhin auch für die Absorptionsspektren; insbesondere zeigen gewisse charakteristische Linien des hier vor allem interessierenden Kupfers einen Zusammenhang mit denjenigen seines Analogons mit dem höhern Atomgewicht, des Silbers. Die einzelnen Linien sind einander derart zugeordnet, dass die dem Silber zugehörigen stets gegenüber den Kupferlinien nach der Seite der langen Wellen hin verschoben sind[3]).

Man braucht aber auch, ebensowenig wie wir das bei den Komplexverbindungen getan haben, die Absorption des Kupferions als primäre Qualität dieses Metalls stehen zu lassen. Vielmehr stellt sich das ionisierte Kupfer als ein Wasserstoffion dar, in welchem der ungeladene Wasserstoff durch das ungeladene Kupfer ersetzt ist[4]). Diese Auffassung, bei welcher implicite das Ion als sozusagen gesättigte Verbindung des Elektrons mit dem neutralen Atom betrachtet wird, ist auch sonst üblich[5]) und daher wohl ohne weiteres zulässig.

Dass bei dieser Substitution wie bei derjenigen von Kupfer an die Stelle von Wasserstoff im Molekül der Weinsäure eine Verschiebung der Absorption nach Rot hin eintritt, davon kann man sich leicht über-

---

[1]) a. a. O. S. 132.

[2]) Siehe Kayser, Handb. d. Spektroskopie **2**, 580.

[3]) Kayser, a. a. O. S. 592 und Tafel IV.

[4]) Die Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Kupfers im Gegensatz zur Einwertigkeit des Wasserstoffs würde nur die Ausdrucksweise unnötig komplizieren. Legt man darauf Wert, so kann man, wie in solchen Fällen üblich, für die Menge an Kupfer, welche als einwertig figuriert, *cu* statt *Cu* schreiben.

[5]) Siehe Nernst, Lehrb. d. theor. Chemie **2**, 677.

zeugen. Bei den stets eingehaltenen, unten beschriebenen Expositionsbedingungen war die letzte ohne Einschaltung einer absorbierenden Schicht zur Geltung kommende Linie des Emissionsspektrums bei 233 $\mu\mu$ gelegen. Eine wässerige Schwefelsäurelösung von erheblich grösserer Molekularkonzentration[1]), als die verdünntere der oben genannten Kupfersulfatlösungen hatte, liess dieses Spektrum merklich vollständig hindurch; also beginnt ihre Absorption jedenfalls erst unterhalb 233 $\mu\mu$, während diejenige für die Kupfersulfatlösung, wie erwähnt, bei 238·3 $\mu\mu$ einsetzt. Gleichzeitig folgt auch daraus, dass eine Lösung, die in einem bestimmten Volumen 2 g-Ionen Wasserstoff enthält, soweit diese ins Spiel kommen, schwächer absorbiert als eine Lösung, in der in alkalischer Flüssigkeit sich im gleichen Raum 1 g-Molekül Weinsäure befindet[2]). Die wirkliche Absorptionsgrenze für Wasserstoffionen dürfte sich nur schwer feststellen lassen, weil sie durch die Absorption des Lösungsmittels (Wasser) und durch diejenige des neben dem Wasserstoffion notwendig stets vorhandenen Anions verdeckt werden kann. Voraussichtlich wird sie bei sehr niedrigen Wellenlängen liegen, da der Wasserstoff in Verbindungen stets eine besonders geringe spezifische Absorption zeigt[3]).

Wir können nunmehr die Absorptionsänderungen beim Übergang von alkalischer Weinsäure zu Fehlingscher Lösung einerseits, von wässeriger Schwefelsäure zu wässeriger Kupfersulfatlösung anderseits so formulieren, dass wir sagen, es trete in beiden Fällen durch Einführung des schweren Cu an Stelle des leichten H eine Verschiebung der Absorption nach Rot hin ein. Die Absorption des Wasserstoffions liegt weiter nach Ultraviolett hinaus als die der alkalischen Weinsäure. Also wird man erwarten dürfen, was eben die Erfahrung lehrt, dass auch das Kupferion schwächer absorbiert als der Kupferweinsäurekomplex. Denn wenn die gleiche bathochrome Wirkung auf zwei verschieden stark absorbierende Substanzen angewandt wird, so soll natürlich von den Substitutionsprodukten dasjenige schwächer absorbieren, das

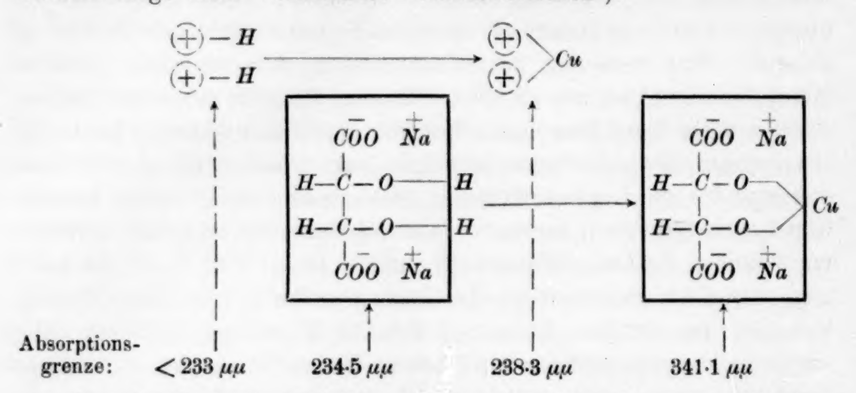
---

[1]) Die wässerige Schwefelsäure hatte einen 21 mal so grossen Gehalt an SO_4 wie die $CuSO_4$-Lösung. Da sie 1 g-Molekül H_2SO_4 in 4·99 Litern enthielt, so hatte sie [s. Ostwald, Lehrb. d. Allgemeinen Chemie 2 (1), 726] ein molekulares Leitvermögen von mehr als der Hälfte desjenigen bei unendlicher Verdünnung. Man ist jedenfalls sicher, dass auf 1 g-Ion Cu-Ionen der $CuSO_4$-Lösung mindestens 2 g-Ionen an Wasserstoffionen in der Schwefelsäurelösung kommen.

[2]) Die verdünntere (S. 7) der beiden früher erwähnten Lösungen von weinsaurem Alkali enthielt erst in 2·1 Raumteilen 1 g-Molekül Weinsäure, wenn in einem Raumteil der Schwefelsäurelösung 1 g-Molekül H_2SO_4 enthalten war. Trotzdem absorbiert auch sie schon stärker als die Schwefelsäure.

[3]) Siehe Kayser, a. a. O. 3, 310.

dem schwächer absorbierenden Ausgangsmaterial entspricht. Folgendes Schema möge diese Verhältnisse veranschaulichen[1]):



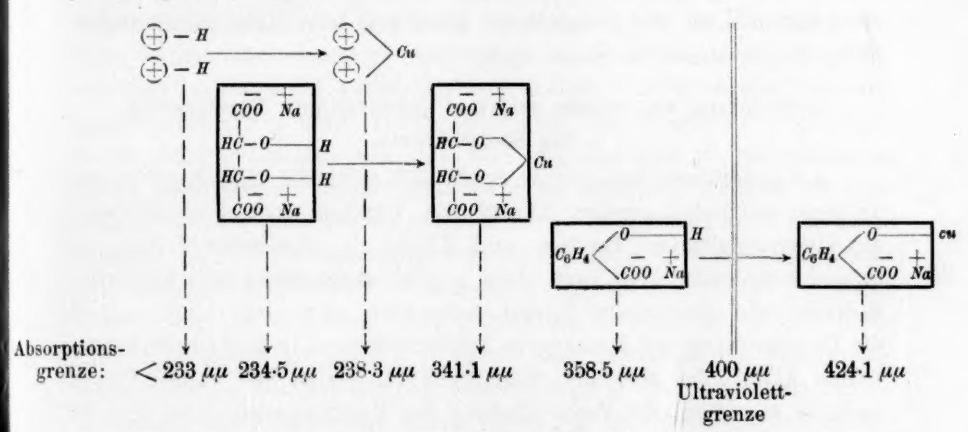
Um die Brauchbarkeit der angewandten Vorstellung für die Analyse der Absorptionsspektren zu prüfen, muss man sich nach hydroxylhaltigen Körpern umsehen, welche in alkalischer Lösung für sich allein im Ultraviolett beträchtlich stärker als die alkalischen Weinsäurelösungen absorbieren. Bei solchen ist nämlich zu erwarten, dass auch die komplexen Kupferverbindungen abgesehen von der Steigerung, die sie gegenüber den reinen Hydroxylkörpern aufweisen müssen, auch wesentlich stärker absorbieren als das komplexe Kupferoxydalkalitartrat. Eine derartige Hydroxyl-, resp. komplexe Kupferverbindung ist die Salicylsäure. Diese zeigt, wie alle aromatischen Körper im Ultraviolett, ein beträchtlich stärkeres Absorptionsvermögen als aliphatische Substanzen. Bei Konzentrationen, die den obigen, verdünntern für Weinsäure angegebenen äquivalent sind[2]), treten noch keine Banden auf, sondern die Absorption erscheint kontinuierlich, und zwar liegt die Grenze bei 358·5 $\mu\mu$. Der Zusatz von $CuSO_4$ ergibt eine alkalibeständige dunkle Flüssigkeit von der Tiefe der Färbung der Fehlingschen Lösung. Aber die Farbe ist hier nicht blau, sondern ausgesprochen grün. Die spektrale Untersuchung zeigt, dass sich zu der bei der Fehlingschen Lösung vorhandenen und bei Kupferderivaten aliphatischer Hydroxylverbindungen allgemein auftretenden alleinigen Absorption im Rot, die

---

[1]) Die Fixierung des Kupfers gerade an die alkoholischen Hydroxylgruppen ist willkürlich, hat aber auch nichts zu bedeuten, da es nur auf die Bindungsweise $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!Cu$ ankommt, und da bei spätern Versuchen mit Alkoholen (Glycerin usw.) die Bindung an die alkoholischen Hydroxyle allein in Betracht kommt.

[2]) Siehe S. 7. Es handelt sich wieder um die Konzentration C_5.

für sich der Lösung eine blaue Farbe verleiht, eine Absorption am violetten Ende gesellt, die ihrerseits die Lösung gelb erscheinen lassen würde. Dieses Gelb superponiert sich mit dem Blau rein physikalisch subtraktiv zu Grün. Die Absorption am violetten Ende ist bei den benutzten Konzentrationen kontinuierlich[1]) und kommt aus dem fernen Ultraviolett heraus. Es ist die erwartete, vorgeschobene Absorption der Salicylsäure, die sich unter diesen Umständen bis zu der Wellenlänge 424·1 $\mu\mu$ erstreckt. Erweitern wir das Schema für die bathochrome Wirkung des Kupfers durch die Zahlen für Salicylsäure, so sieht es jetzt folgendermassen aus:



Wir sind beim salicylsauren Kuperoxydalkali nunmehr zu Erscheinungen gelangt, die auch das sichtbare Gebiet beeinflussen. Dabei zeigt sich die Wirkung des neuen Bathochroms als eine ausserordentlich starke. Es bedingt Verschiebungen bis zu 100 $\mu\mu$, die zur Folge haben, dass die Absorption rein aliphatischer Verbindungen bis in das Gebiet der Absorption aromatischer Körper vorgeschoben ist und dass durch Einführung desselben in diese aus den farblosen Substanzen sichtbar gefärbte entstehen. Wir können uns die Wirkung des Bathochroms Kupfer folgendermassen illustrieren. Die Salicylsäure ist farblos, besitzt aber als aromatische Verbindung eine sehr weit an die Grenze des Sichtbaren hin vorgeschobene Absorption im Ultraviolett. Um aus ihr einen gefärbten Körper zu erhalten, und zwar im einfachsten Falle einen gelben[2]), muss man an Stelle von Wasserstoff an

[1]) Eine Bandenabsorption lässt sich auch bei grösserer Verdünnung nicht nachweisen, weil dann die komplexe Kupferverbindung hydrolytisch zerfällt (siehe S. 59).

[2]) Nach der Regel von Schütze-Nietzki. Siehe Nernst, a. a. O. S. 342.

irgend einer Stelle des Moleküls eine bathochrome Gruppe einführen. Werden zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Nitrogruppen ersetzt, so erhält man die gelbgefärbte Dinitrosalicylsäure. Denselben Effekt kann man aber auch durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe mit Hilfe von Kupfer erzielen. Man erhält so das salicylsaure Kupferoxydalkali, das ebenfalls gelb gefärbt sein sollte. Das ist es in der Tat, soweit überhaupt der kurzwellige Absorptionsstreifen in Betracht kommt. Dass der gelbe Farbstoff sich in diesem Falle tatsächlich als grün herausstellt, liegt nach dem Vorangehenden daran, dass das Kupfer neben seiner sozusagen organischen Rolle als Bathochrom noch die anorganische eines gefärbten Metalles mit Eigenfarbe im gewöhnlichen Sinne spielt.

Anwendung des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung der Bathochrome.

Als experimentelle Aufgabe ergibt sich nunmehr, das obige Schema an einer möglichst grossen Anzahl von Verbindungen durchzuführen, die Hydroxylgruppen besitzen und Kupfer in alkalischer Lösung zu halten vermögen. Man kann dazu sowohl aromatische wie hydroaromatische wie aliphatische Körper verwenden; dazu tritt noch speziell die Untersuchung der Lösung von Kupferhydroxyd in konzentriertem reinen Alkali, die ebenfalls, wenigstens für einige Zeit, beständig ist und die eigentümliche Farbvertiefung der Fehlingschen Lösungen im Sichtbaren zeigt. Man würde so den zunächst an den drei erwähnten extremen Beispielen bewiesenen Satz verallgemeinern können, dass in komplexen Kupferverbindungen im kurzwelligen Teile des Spektrums das Metall sich einfach wie ein schweres Alkyl verhält. Nun liegt aber eine Schwierigkeit darin, dass man zwar für Körper von so stark abweichenden Eigenschaften wie das Wasserstoffion, die Weinsäure und die Salicylsäure die Reihenfolge der Absorptionen der kupferfreien Hydroxylverbindungen mit Sicherheit feststellen kann, dass dies aber nicht mehr so leicht ist, wenn es sich um näher verwandte Verbindungen handelt, also etwa um die Glieder der Reihe der mehratomigen Alkohole, Glykol, Glycerin, Erythrit usw. Ausserdem hängen diese dem fernen Ultraviolett (etwa 240 $\mu\mu$) angehörenden Absorptionsspektren sehr stark von Verunreinigungen ab, die ihre Reihenfolge leicht falsch erscheinen lassen können[1]). Die Kupferverbindungen mit ihrer kräftigern, weiter vorgeschobenen Absorption sind natürlich in dieser Hinsicht nicht so empfindlich.

---

[1]) Siehe Kayser, a. a. O. III, 156.

Es wird sich deshalb empfehlen, aus der Theorie der Farbstoffe Kriterien herzuleiten, die eine direkte Vergleichung der Kupferderivate näher verwandter Hydroxylverbindungen untereinander gestatten. Man könnte dann ein Zurückgreifen auf die Hydroxylkörper selbst vermeiden; man hätte dabei gleichzeitig den Vorteil, die hier gegebenen Grundanschauungen zugleich von mehreren verschiedenen Seiten aus prüfen zu können.

Einer der wichtigsten Sätze der organischen Farbchemie ist derjenige von der gegenseitigen Verstärkung der bathochromen Radikale. Chromophore Gruppen sind als besonders wirksame Bathochrome aufzufassen, die bei ihrem Eintritt in das Molekül eine im Ultraviolett bereits vorhandene einseitige Absorption in das sichtbare Gebiet vorschieben[1]). Je mehr davon vorhanden sind, und je dichter sie sich zusammenlagern[2]), desto mehr werden sie (so besagt der oben angeführte Satz) im allgemeinen den Rest des Moleküls in bathochromem Sinne beeinflussen. Dieser Ausspruch ist natürlich nicht so zu verstehen, dass die Anwesenheit zweimal derselben Gruppe, z. B. der Kombination $C=O$, die Absorption für eine bestimmte Wellenlänge etwa nur verdoppelte. Das wäre ja eine Wirkung, die man ebenso gut durch Anwendung der doppelten Schichtdicke des Körpers mit einer Ketogruppe erreichen könnte. Es handelt sich vielmehr um eine unverhältnismässige Verstärkung der Absorption, die überhaupt nicht durch Änderung der Schichtdicke unter Verbleiben in derselben Grössenordnung ausgeglichen werden kann. So ist z. B. Aceton ($CH_3-CO-CH_3$) mit einer Ketogruppe und Acetylaceton ($CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$) mit zwei getrennten Ketogruppen in einer Schicht von einigen Zentimetern schlechthin farblos, während das Diacetyl ($CH_3-CO-CO-CH_3$) mit seinen benachbarten Ketogruppen eine gelbe Flüssigkeit bildet[3]); an diesen Angaben wird nichts geändert, ob man nun eine Schicht von ein oder zwei Zentimetern betrachtet.

Wir wollen diesen Gesichtspunkt auf das Kupfer als Bathochrom anwenden. Es kann sich dabei um die Kombination des Kupfers mit einem anderweitigen organischen Bathochrom handeln; es können aber auch mehrere Kupferatome in ihrer Wechselwirkung betrachtet werden. In jedem dieser beiden Fälle wieder kann entweder von Neueinführung

---

[1]) Nernst, a. a. O. S. 342.

[2]) H. Kaufmann, a. a. O. S. 18; eine sehr ausführliche Zusammenstellung von Beispielen hierfür findet sich bei R. Möhlau und R. Adam, Zeitschr. f. Farbenindustrie **5**, 377 (1906).

[3]) Kaufmann, a. a. O. S. 7.

farbvertiefender Gruppen oder von Annäherung bereits vorhandener innerhalb des Moleküls die Rede sein. So sind im ganzen vier verschiedene Fälle zu unterscheiden.

Ein Beispiel für die Neueinführung organischer Bathochrome neben dem Schwermetall bildet das sukzessive Hinzutreten von Methylgruppen in homologen Reihen wie in derjenigen der Glykolsäure, $(d+l)$-Milchsäure $(d+l)-\alpha$-Oxybuttersäure. Unter Bedingungen, die den früher bei der Salicylsäure benutzten[1]) analog sind, stellen sich die Absorptionsgrenzen der kupferhaltigen Lösungen zu:[2]) 321·1 $\mu\mu$, 328·3 $\mu\mu$, 339·2 $\mu\mu$. Man bemerkt deutlich die bathochrome Wirkung der Methylgruppe.

Annäherung bereits vorhandener alkoholischer und carboxylischer Hydroxylgruppen, resp. des in sie eingetretenen Kupfers an den stark farbgebenden Benzolkern tritt beim Übergang von der $(d+l)$-Mandelsäure zur Salicylsäure ein. Während Hydroxyl und Carboxyl bei der ersten Säure in der aliphatischen Seitenkette sitzen $\left(C_6H_5-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COOH\right)$, schmiegen sich diese Gruppen bei der zweiten unmittelbar an den Kern an: $\left(C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-COOH\end{matrix}\right)$. In der That übertrifft die Orthooxybenzoesäure mit ihrer Absorptionsgrenze von 424·1 $\mu\mu$[3]) die Phenylglykolsäure [342·0 $\mu\mu$][4]) bei weitem.

Wir kommen zur Kombination mehrerer Kupferatome untereinander. Wir stellen uns zwei Fälle vor, in denen Licht einer bestimmten Wellenlänge beide Male gleichviel Kupferatome in der Bindungsweise $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!Cu$ durchsetzt. Das erste Mal sei das Kupfer auf die verschiedenen Einzelmoleküle derartig verteilt, dass in einem derselben im allgemeinen nicht mehr als ein Atom Kupfer vorhanden ist; im andern Falle seien die Kupferatome in verhältnismässig wenige Moleküle zusammengedrängt, so dass ein beträchtlicher Teil derselben zwei oder mehr Atome Kupfer enthält. Allgemeiner gesprochen, im zweiten Falle sei im Durchschnitt mehr Kupfer in einem Einzelmolekül angehäuft als im ersten. Wir werden dann erwarten dürfen, dass die Anhäufung der Kupferatome,

---

[1]) Siehe S. 10.
[2]) Siehe S. 42 ff.
[3]) Siehe S. 58.
[4]) Siehe S. 60.

eventuell auch ihre engere Zusammenlagerung, sofern wir hierüber etwas vom konstitutionellen Standpunkte aus sagen können, die Absorption nach dem roten Ende hin vorschiebt.

Voraussetzung für derartige Vergleiche ist natürlich, dass es unter den experimentell realisierten Bedingungen[1]) überhaupt Moleküle gibt, die mehr als ein Atom Kupfer enthalten. Bei allen im Laufe der Arbeit untersuchten Lösungen von Hydroxylverbindungen kam niemals mehr als ein Atom Kupfer auf ein Molekül des betreffenden Hydroxylkörpers zur Verwendung. Es braucht daher aus stöchiometrischen Gründen keine derartigen Moleküle zu geben; aber es können sehr wohl solche existieren, sofern nämlich zum Ausgleich eine Anzahl von Molekeln der Hydroxylverbindung ganz kupferfrei bleibt. Bei der Zweiwertigkeit des Kupfers und der daraus entspringenden Möglichkeit, verschiedene Moleküle des Hydroxylkörpers miteinander zu verknüpfen, kann es übrigens auch Molekeln geben, die mehr als ein Atom Kupfer enthalten, dabei aber nicht mehr als ein Atom Kupfer auf ein Molekül der als monomolekular angesehenen Hydroxylverbindung. So kommt z. B. Kahlenberg[2]) auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen zu dem Schluss, dass in der Fehlingschen Lösung Komplexe von der Art existieren:

$$\begin{array}{lcl}
\overset{-}{COO}\,\overset{+}{K} & & \overset{+}{K}\,\overset{-}{OOC} \\
| & & \quad | \\
HC{-}OH & & HCOH \\
| & & \quad | \\
HC{-}OH & & HCOH \\
| & & \quad | \\
COO{-}Cu{-}O{-}Cu{-}OO{-}C & &
\end{array}$$

. Es gibt in der Tat Fälle, wo bei einer mehrstufigen Reaktion an einem Teil der Moleküle sich bereits die zweite oder eine höhere Reaktionsstufe vollzogen hat, während bei einem andern Teile auch die erste noch nicht eingetreten ist. So werden z. B. bei der Chlorierung des Toluols in der Seitenkette bekanntermassen auch bei Anwendung von Chlormengen, die noch nicht einmal zur völligen Überführung in Benzylchlorid genügen, aus demselben auch die höhern Chlorierungsstufen gewonnen. Neben diesem mehr die Reaktionsgeschwindigkeit betreffenden Falle sei auch ein solcher angeführt, der das Gleichgewicht angeht. Wenn man eine zweibasische Säure (RH_2) mit einer unzureichenden Menge Natronlauge

[1]) Dass es überhaupt unter irgend welchen Bedingungen Moleküle gibt, die mehr als ein Atom Kupfer in der alkalischen Lösung aufnehmen, beweist z. B. die von Grossmann (Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **56**, 1027) konstatierte Tatsache, dass *d*-Fruktose und Rohrzucker auf ein Molekül des Zuckers zwei Atome Kupfer in Lösung halten können.

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 590 (1895).

neutralisiert, so wird neben dem sauren Salz (resp. seinen Ionen RH') sich stets auch eine gewisse Menge des Neutralsalzes (resp. seiner Ionen R'') bilden, trotzdem noch freie Säure (resp. $H^{\cdot}$-Ionen) in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Sind die Konstanten der beiden aufeinanderfolgenden Dissociationen einigermassen von derselben Grössenordnung, so wird sogar in sehr beträchtlichem Masse das Neutralsalz neben dem sauren Salz auch in saurer Lösung gebildet werden. Also möglich sind Verhältnisse wie die oben geschilderten in alkalischen, kupferhaltigen Flüssigkeiten sehr wohl. Ob sie auch quantitativ eine Rolle spielen, müsste eigentlich durch physikalisch-chemische Versuche, die ausserhalb des optischen Gebietes liegen, entschieden werden. Wir können diese Voraussetzung, die wir machen wollen, somit derart rechtfertigen, dass wir sagen, dass derartige Fälle durchaus vorkommen können, und dass diese zulässige (nicht notwendige) Annahme uns gestattet, die Gesamtheit einer grossen Anzahl von Erscheinungen auf die bekannten Gesetze der organischen Farbchemie zurückzuführen. Das macht umgekehrt die Existenz von Molekülen mit mehr als einem Atom Schwermetall sehr wahrscheinlich. Dass, abgesehen von der Frage einer mehr oder minder grossen Anhäufung des Kupfers im Einzelmolekül, überhaupt die verschiedenartigsten kupferhaltigen Molekülgattungen in alkalischer Lösung nebeneinander vorkommen, geht auch aus Tatsachen hervor, die von den hier behandelten Absorptionserscheinungen unabhängig sind. Dahin gehört die von Grossmann[1]) beobachtete Empfindlichkeit der Drehungswerte in Fehlingscher Lösung bei Zusatz von Alkali. Je grösser aber die Mannigfaltigkeit der chemischen Individuen in Lösung ist, desto grösser ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass wenigstens bis zu einem bestimmten Betrage auch solche mit erhöhtem Kupfergehalt auftreten.

In bezug auf die gegenseitige Einwirkung von Kupferatomen aufeinander betrachten wir zunächst einen Fall der Neueinführung von Hydroxyl-, resp. Cuproxylgruppen. Eine alkalische Mannit- und eine alkalische Glycerinlösung werden in der Weise hergestellt, dass sie die gleiche Menge Alkali enthalten, dass aber auf ein g-Molekül Mannit in der einen Lösung zwei g-Moleküle Glycerin in der andern kommen. Beide werden dann mit gleichen Mengen Kupfersulfat versetzt. Die entstehenden Flüssigkeiten enthalten die gleichen Mengen der Komplexe $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!Cu$, auch die gleiche Anzahl von alkoholischen und negativ ge-

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **56,** 1031.

ladenen *OH*-Gruppen. Aber da die Glycerinlösung aus der Mannitlösung dadurch entstehend gedacht werden kann, dass jede Mannitmolekel (natürlich unter Zuführung von zwei Atomen Wasserstoff) in zwei Teile zerlegt wird, so wird in der erstern im allgemeinen eine stärkere Verteilung des Kupfers auf verschiedene Einzelmoleküle stattfinden. Die Kupfermannitlösung sollte also die grössere Anhäufung des Kupfers in den Einzelmolekülen und damit auch die stärkere Absorption zeigen. Dies ist in der Tat der Fall; sie gibt die Grenze[1]) 339·9 $\mu\mu$, während man bei Glycerin 322·8 $\mu\mu$ findet.

Wir nennen noch ein Beispiel für die Wirkung dichterer Zusammenlagerung der Cuproxyle unter Beibehaltung ihrer Gesamtzahl im Einzelmolekül. Die wichtigste Art der Verdichtung des molekularen Gefüges ist in der Farbchemie die Ringschliessung[2]). Zwei Körper, die die gleiche Anzahl von Hydroxylgruppen enthalten und sich nur dadurch unterscheiden, dass der eine eine offene, der andere eine geschlossene Kette besitzt, sind der Mannit und der Inosit

$$(CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$$

und: $$\underline{CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH}).$$

Wendet man äquimolekulare Mengen und die gleichen Kupfersulfat- und Alkalikonzentrationen an, so sollte die inosithaltige Lösung die intensivere Absorption zeigen. Das ist der Fall. Man erhält für diese unter den bei der Salicylsäure angegebenen Konzentrationsbedingungen 374·2 $\mu\mu$, während Kupfermannit den Wert 356·5 $\mu\mu$ ergibt.

Bei den Komplexverbindungen lässt sich der Satz von der absorptionsfördernden Anhäufung der Bathochrome noch in einer Weise prüfen, für die in der organischen Chemie wohl kein Analogon existiert. Bei einigen hydroaromatischen Kupferverbindungen wie bei denjenigen der Chinasäure, die begreiflicherweise eine Zwischenstellung zwischen der rein blauen, aliphatischen Fehlingschen Lösung und dem rein aromatischen, intensiv grünen salicylsauren Kupferoxydalkali einnehmen, zeigen sich nämlich eigentümliche Übergänge von blauen zu grünen Flüssigkeiten. Geht man von einer Lösung aus, die auf eine bestimmte Menge Kupfersulfat relativ wenig freies und chinasaures Alkali enthält, so bekommt man eine rein grüne Lösung, die bei kon-

[1]) Die Konzentrationen der mannithaltigen Lösung sind so bemessen, dass ein g-Atom Kupfer in 104·8 Litern enthalten ist; auf ein Atom Kupfer kommen 42 Moleküle Mannit und 168 Moleküle freies Alkali. Beim Glycerin hat man entsprechend ein g-Atom Kupfer in 104·8 Litern, aber auf ein Atom Kupfer 84 Moleküle Glycerin und 168 Moleküle freies Alkali.

[2]) Kaufmann, a. a. O. S. 18.

stantem Kupfer- und freiem Alkaligehalt durch Vermehrung der Menge des chinasauren Alkalis sowie auch bei konstantem Gehalt an Kupfer und chinasaurem Alkali durch Erhöhung des freien Alkalititers blaugrün und schliesslich ausgesprochen blau wird. Diese Änderungen sind reversibel. Es handelt sich also um Gleichgewichtsverschiebungen in der Lösung, die die Verteilung des Kupfers auf die verschiedenen Molekeln betreffen. Der Übergang von Grün zu Blau entspricht, wie man sich noch besonders überzeugt, einem Zurückweichen der Absorption ins ferne Ultraviolett hinein. Das ist eine bei unsern Komplexverbindungen allgemeine Erscheinung[1]), wenn sie sich natürlich auch nicht immer durch eine sichtbare Farbenänderung dokumentiert. Häufig tritt auch bei einem bestimmten Gehalt an freiem Alkali und der Hydroxylverbindung ein Minimalwert der Absorption auf, der dann nicht mehr unterschritten wird.

Bei der Verminderung der Ahsorption trotz Konstanz des Gesamtgehaltes der Lösung an dem Radikal $Cu\langle{}^{O}_{O}$ müsste nach dem frühern eine Disgregation des Kupfers eintreten, sofern die Gesetze der organischen Farbchemie zutreffend bleiben sollen. Die theoretische Untersuchung des Einflusses der Menge von Alkali und Hydroxylverbindung auf die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösung muss mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes durchgeführt werden. Doch hat es wenig Zweck, explicite Gleichungen anzusetzen, da wir doch nicht die Werte der darin eingehenden Konstanten kennen. Vielmehr werden Betrachtungen, die dieses Gesetz implicite enthalten und die gleichzeitig kinetische Vorstellungen benutzen, übersichtlicher und kürzer sein. Zunächst ist anschaulich, dass bei konstanter Menge des Kupfers und des freien Alkalis eine Vermehrung der Hydroxylverbindung, etwa von Glycerin, die weitergehende Verteilung des Kupfers fördern muss. Denn je mehr Moleküle Glycerin bei molekularen Zusammenstössen in der Lösung um das vorhandene Kupfer konkurrieren, desto geringer ist die Aussicht, dass sich in einem einzelnen Molekül eine grössere Anzahl von Kupferatomen anhäufen kann. Da nun die Anhäufung des Kupfers die Absorption verstärkt, so ist deren Verminderung durch Zusatz von Glycerin verständlich; begreiflich ist auch das Auftreten einer Minimalgrenze, die andeutet, dass praktisch bereits ein einem unendlich grossen Gehalt an Hydroxylverbindung entsprechender Zustand erreicht ist.

Bezüglich des Einflusses der Menge des freien Alkalis bei kon-

[1]) Siehe unten im experimentellen Teil.

stanter Quantität des Kupfersulfats und der Hydroxylverbindung lässt sich zwar die Existenz einer solchen Wirkung theoretisch einsehen; aber eine Angabe über ihr Vorzeichen ist nicht so ohne weiteres möglich. Alkoholische Hydroxyle besitzen im allgemeinen einen wenn auch schwach sauren Charakter[1]). Gerade bei einer unserer Versuchssubstanzen, der Fehlingschen Lösung, kommt Kahlenberg aus Beobachtungen über die auffällig geringe Zunahme der Hydroxylionenkonzentration bei weiterm Zusatz von Kalilauge zu dem Schluss, dass sich eine alkoholische Hydroxylgruppe der Weinsäure unter Abspaltung von Wasserstoff negativ belädt. Der Grad der Acidität einer bestimmten Hydroxylgruppe dürfte voraussichtlich infolge des Ersatzes eines Teiles der andern demselben Molekül angehörigen *OH*-Gruppen durch $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!Cu$ modifiziert werden. Eine solche Änderung ist ja eine aus der Elektrochemie her allgemeine bekannte Erscheinung[2]). Eine Vermehrung der Alkalititers wird nun natürlich solche Gleichgewichtsverschiebungen in der Lösung hervorrufen, welche die Bildung stärker saurer Komplexe bedingen[3]); sie werden im allgemeinen mit einer anderweitigen Verteilung des Kupfers verbunden sein, die ihrerseits nach dem Frühern einen Einfluss auf die Absorption ausübt.

Das Auftreten der ganzen Erscheinung der Veränderlichkeit der Absorptionsspektren bei Konzentrationsverschiedenheiten der Zusätze gerade bei organischen Metallkomplexverbindungen im Gegensatz zu den rein organischen hängt wohl damit zusammen, dass ein auch nicht ionisiertes Metall doch ganz anders beweglich ist wie etwa eine organische Nitrogruppe und im Gegensatz zu dieser demgemäss schneller in seinen wahren Gleichgewichtszustand eintritt. Das Phänomen bietet also nicht nur die Möglichkeit, die Anwendbarkeit der Theorie der Bathochrome auf Metalle von einem neuen Gesichtspunkte aus zu prüfen, sondern gestattet auch eine physikalisch-chemische Behandlung der Frage nach dem Zusammenhang von Farbe und Konstitution auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, die mit Benutzung der rein organischen Materialien in dieser Weise wohl kaum möglich ist.

Die Tatsache der Veränderlichkeit der Absorption der einzelnen Verbindung lässt sich mit den Schwankungen der Lichtdurchlässigkeit beim Übergang von einem chemischen Individuum zum andern noch in einer

---

[1]) Siehe Abegg, Chem.-techn. Vorträge 1903, S. 180.

[2]) Siehe z. B. Nernst, a. a. O. S. 504.

[3]) Es sei z. B. an die von Hantzsch und seinen Mitarbeitern untersuchten Isomerisationen von Pseudosäuren erinnert.

Weise kombinieren, die eine neue unabhängige experimentelle Kontrolle der Grundhypothese gestattet. Die Unterschiede, die bei verschiedenen Körpern auf der ungleichen Zahl und Lagerung der Hydroxyle beruhen, sollten sich um so mehr ausgleichen, je weniger von ihnen tatsächlich durch das Kupfer in Anspruch genommen werden, d. h. also nach dem vorangehenden, je konzentrierter die Lösung bei konstantem Kupfergehalt an freiem Alkali und an dem Hydroxylkörper ist. In der Tat zeigt sich bei Substanzen mit ähnlichem Kohlenstoffskelett unter diesen Umständen ein Verschwinden des Unterschiedes. In dem oben angeführten Falle von Inosit und Mannit erhält man bei gleichem Kupfergehalt wie dort, aber gesteigerter Menge der Zusätze die Absorptionsgrenzen 342·3 $\mu\mu$ (Inosit) und 339·9 $\mu\mu$ (Mannit), die ausser der erwähnten absoluten Verminderung der Absorption die geforderte Annäherung aneinander zeigen [1]).

Es möge nunmehr die experimentelle Untersuchung verschiedener Hydroxylverbindungen bei wechselndem Gehalt an Kupfer, Alkali und *OH*-Körper folgen; auf Grund dieser wird dann eine eingehendere Diskussion der bathochromen Rolle des Kupfers nach Massgabe der angegebenen Gesichtspunkte möglich sein.

Experimenteller Teil.

Methode.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren im Violett und Ultraviolett diente ein Spektrograph mit Quarzlinsen und Quarzprismen und drehbarer Kassette, welcher gestattete trotz mangelnder chromatischer Korrektur das Spektralgebiet von 220 $\mu\mu$ bis über 400 $\mu\mu$ gleichzeitig scharf einzustellen. Vor dem Spalt *S* (Fig. 1) befand sich in Richtung der

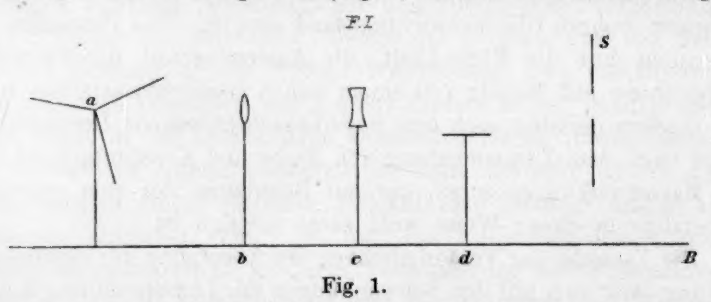


Fig. 1.

Kollimatorachse eine mit mehrern Reiteraufsätzen versehene optische Bank *B*; der erste Reiter (*a*) ist ein Elektrodenhalter, dessen drei je um 120° voneinander entfernte Elektrodenpaare abwechselnd in den

[1]) Bezüglich der Zahlen vergl. man bei den betreffenden Hydroxylverbindungen im speziellen Teil.

Sekundärkreis eines Induktoriums eingeschaltet werden können. Die jeweils eingeschaltete Funkenstrecke befindet sich dabei in der Richtung der Achse des Kollimatorrohres. Als Elektroden können beliebige Metalle gewählt werden. Das erste Elektrodenpaar diente als Lichtquelle und bestand aus Eisen, das im Ultraviolett ein dichtes Linienspektrum ergibt, welches nahezu die Dienste eines kontinuierlichen Spektrums leisten kann. Die zweite Funkenstrecke enthielt die Edersche Legierung (Kadmium, Zink und Blei zu gleichen Teilen), die mit ihrer geringern Anzahl charakteristischer Linien eine gute Orientierung gibt; das dritte Elektrodenpaar endlich bestand nur aus Blei und diente dazu, die schwachen Bleilinien des Orientierungsspektrums zu verstärken. Das Licht der Funken wurde anfangs als reelles Bild unmittelbar mit Hilfe einer Bikonvexlinse aus Quarz auf dem Spalt entworfen. Doch zeigte sich bald, dass der Spalt auf diese Weise zu ungleichmässig belichtet wurde. Eine viel gleichmässigere Beleuchtung sowie eine grössere Schärfe der Spektralaufnahmen erzielte man durch Anwendung parallelen Lichtes, wie dies zwei Serien von Absorptionsspektren zeigen, die früher veröffentlicht worden sind[1]). Die erste Platte ist dabei in parallelem, die zweite in konvergentem Licht aufgenommen worden.

Zur Erzeugung parallelen Lichtes liess man das von den Elektroden ausgehende Lichtbüschel durch eine Bikonvexlinse (*b*) (Fig. 1) sich erst so weit zusammenschnüren, dass sein Durchmesser die Spalthöhe nur um ein geringes übertraf, und richtete es mit Hilfe der Bikonkavlinse (*c*) parallel. Endlich befand sich auf der optischen Bank noch ein nach oben und unten verstellbares Tischchen (*d*), das zur Aufnahme

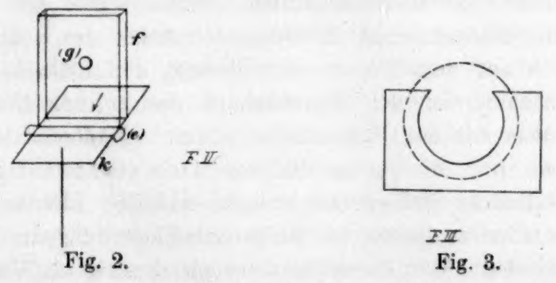


Fig. 2. Fig. 3.

der Absorptionsgefässe diente. Auf dem Tisch ruhte eine mit Hilfe von Federn haftende, in Richtung der Kollimatorachse verschiebbare Anlage (*e*) (Fig. 2). Die Absorptionsgefässe waren Leyboldsche Küvetten[2]), sämtlich von der Schichtdicke 1 cm aus Glas, während beide

[1]) Byk, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1243 (1906).
[2]) Frick, Physikalische Technik. 6. Aufl. Bd. II, S. 612.

Stirnwände durch planparallele, mit Kanadabalsam aufgekittete Quarzplatten gebildet wurden. Die Küvetten waren oben offen. Ein Durchschnitt durch dieselben in einer Ebene senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes ist in Fig. 3 dargestellt; die ausgezogenen Linien bezeichnen den Glaskörper, die gestrichelten deuten die aufgekitteten Quarzplatten an. Ausserdem standen für die Untersuchung leicht verdunstender alkoholischer Lösungen geschlossene Gefässe nach Art von Polarisationsröhren[1]) mit Quarzstirnwänden und einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Füllöffnung in der seitlichen Rohrwand zur Verfügung. Auch sie besassen die Schichtdicke von 1 cm.

Der Spektrograph war so eingerichtet, dass auf jeder Platte etwa 15 Spektren aufgenommen werden konnten, von denen das oberste und unterste im allgemeinen durch das Orientierungsspektrum (die Edersche Legierung) gebildet wurden. Um die untere Seite der Platte als solche zu markieren, wurden zuletzt immer zwei solcher Orientierungsspektren übereinander aufgenommen. Die Absorption der verschiedenen Flüssigkeiten bestimmte man in der Weise, dass man zusah, welche Wellenlänge der Lichtquelle, des Eisenspektrums, gerade noch auf der Platte sichtbar wurde. Die Ausmessung geschah mit Hilfe einer Teilmaschine[2]).

Der drehbare Elektrodenhalter zeigte etwas toten Gang. Um die jeweilig gebrauchte Elektrode immer streng in die Richtung der Kollimatorachse zu bringen, wurde daher auf das Tischchen (*d*) ein mit Papier überklebter schmaler Holzklotz (*f*) (Fig. 2) gestellt, dessen schmale Seitenfläche genau an die seitliche Kante (*k*) (Fig. 2) des Tischchens angelegt wurde, und der sich ausserdem gegen die Anlage (*e*) in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise stützte. Dann wurde ein Elektrodenpaar sorgfältig einmal in die Richtung der Achse des Kollimatorrohres gebracht und auf dem Papier mit Bleistift der helle Lichtkreis (*g*) (Fig. 2) umrissen, der den Durchschnitt des zylindrischen Parallelstrahlenbüschels mit der Papierfläche bildete. Nunmehr braucht man das Klötzchen nur wieder in die durch die feste Anlage und die Kante (*k*) bestimmte Stellung zu bringen und den Lichtkreis auf den Bleistiftkreis fallen zu lassen, um die genaue Einstellung des Elektrodenpaares zu erzielen. Der Holzklotz dient gleichzeitig als Verschluss im photographischen Sinne für die Exposition.

Die Stromstärke im Primärkreis des Induktoriums betrug 4 Amp., die Spannung 6 Volt; neben die Sekundärstrecke waren 2 Leydener

---

[1]) Siehe Landolt, Das optische Drehungsvermögen usw. 2. Aufl. S. 394.

[2]) Für gütige Überlassung derselben bin ich Herrn Geheimrat Witt verpflichtet.

Flaschen mittlerer Grösse als Kapazität geschaltet. Die Expositionsdauer für die Absorptionsversuche betrug 20 Sekunden. Benutzt wurden die gewöhnlichen Platten der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfaplatten). Entwickelt wurde bei Zimmertemperatur mit Rodinal während 60 Sekunden, wobei 2·5 Volumina des Originalpräparates der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation mit Wasser zu 50 Raumteilen verdünnt wurden. Dann wurde mit Natriumthiosulfat (1 g auf 3 g Wasser) ausfixiert und 20 Minuten lang in fliessendem Wasser ausgewaschen. Bei allen Versuchen hatte das Licht zwei hintereinandergestellte Absorptionsgefässe zu durchsetzen[1]), die es natürlich durch Reflexion schwächen. Um in einer mit unsern Absorptionsmessungen vergleichbaren Weise für eine bestimmte Wellenlänge die Schwärzung festzulegen, die eintreten würde, wenn die eingeschaltete Substanz dieselbe gar nicht absorbieren würde, und die Grenze des Emissionsspektrums, wenn für alle in Betracht kommenden Wellenlängen keine Absorption stattfände, ist also ein Versuch mit zwei eingeschalteten Trögen anzustellen, die mit einer für das in Frage stehende Gebiet völlig durchlässigen Substanz gefüllt sind. Nun liegt die Grenze der Emission des Eisens etwa zwischen 220 $\mu\mu$ und 230 $\mu\mu$. Als geeignete Substanz kann daher destilliertes Wasser dienen, das das Licht bis zu 200 $\mu\mu$ herunter durchlässt[2]). Unter den oben angegebenen elektrischen, optischen und photographischen Bedingungen erhält man unter solchen Umständen die Grenze der Durchlässigkeit zu 233 $\mu\mu$.

Die genannten Bedingungen werden nun zwar in ihrer Gesamtheit die Schwärzung für jede einzelne Wellenlänge bestimmen, die eintritt, wenn man eine absorptionsfreie Substanz verwendet. Aber es stecken unter den für den Betrag der Schwärzung massgebenden Faktoren ausser den ausdrücklich genannten noch implicite verschiedene andere. Die Intensität des Funkens braucht nicht allein von den elektrischen Bedingungen abzuhängen, sondern kann auch noch von der leicht veränderlichen Entfernung und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden beeinflusst werden. Die Beleuchtungsstärke des Spaltes ist ferner von der Funkenintensität nur sehr indirekt abhängig; es gehen darin noch die Abmessungen und Reflexionsverhältnisse des aus *b* und *c* (Fig. 1) gebildeten optischen Systems und die Reflexionen der beiden absorbierenden Tröge ein. Endlich vermitteln reflektierende und mit Blenden

---

[1]) Die Anzahl von zwei Absorptionsgefässen, von denen eins später regelmässig mit Wasser gefüllt wurde, war von dem Grundversuch (siehe S. 6) her beibehalten worden.

[2]) Kayser, a. a. O. III. 394.

versehene, lichtschwächende Linsen und Prismen erst die Umwandlung der Beleuchtungsstärke des Spaltes in eine solche der lichtempfindlichen Schicht in der Kassette. Halten wir nun alle Verhältnisse konstant, so werden wir zwar erwarten dürfen bei Füllung der Absorptionsgefässe mit Wasser konstante Schwärzungen für jede Wellenlänge zu bekommen. Aber es ist natürlich schwer, so viele verschiedenartige Bedingungen einzuhalten, und reproduzierbar sind sie kaum.

Man kann indes diese Schwierigkeiten umgehen, wenn man bedenkt, dass es uns ja eigentlich garnicht auf die Intensität des Funkens oder die Beleuchtungsstärke des Spaltes, sondern im Grunde nur auf die Beleuchtungsstärke der lichtempfindlichen Schicht sowie deren spektrale Verteilung ankommt. Liegen die diese charakterisierenden Grössen vor, und ist deren Konstanz gesichert, so sind alle Anforderungen an Konstanz und Reproduzierbarkeit erfüllt. Die relative Beleuchtungsstärke in den verschiedenen Spektralgebieten ist nun durch die Natur des angewandten Elektrodenmetalles, in unserm Falle Eisen, eindeutig bestimmt. Sie ist insbesondere auch unabhängig von der Dispersion des Prismas unseres Spektrographen, weil das Eisenspektrum aus einzelnen Linien besteht, deren Bilder auf der Platte bei wechselnder Dispersion zwar zusammen- und auseinanderrücken, natürlich aber nicht ihre Beleuchtungsstärke, resp. ihre photographische Schwärzung verändern[1]). Es ist nur noch eine Angabe über den absoluten Betrag dieser Grösse für eine beliebige Wellenlänge erforderlich. Man könnte eine solche mit Hilfe einer Schwärzungsmessung, etwa mit dem Hartmannschen Mikrophotometer[2]) zu machen suchen. Indes zeigen uns unsere Absorptionsversuche selbst hierzu ein weit einfacheres und für den vorliegenden Zweck ausreichendes Mittel. Bringen wir in eines der Absorptionsgefässe etwa eine Kupfersulfatlösung von bestimmter Konzentration, so wird diese angesichts ihrer einseitigen Absorption im Ultraviolett[3]) eine bestimmte Durchlässigkeitsgrenze ergeben, die mit der absoluten Beleuchtungsstärke der Platte schwanken kann. Steigt diese, so wird die Durchlässigkeit scheinbar erhöht; die Grenze rückt nach Ultraviolett hinaus; sinkt sie, so nähert sie sich umgekehrt dem Sichtbaren. Eine bestimmte Grenze definiert also eine bestimmte absolute Beleuchtungsstärke der Platte, und deren Konstanz garantiert

---

[1]) Vorausgesetzt ist dabei, dass der Spalt schmal genug bleibt, um die einzelnen Linien getrennt zu halten. Das war bei den Versuchen der Fall.

[2]) Siehe bezüglich dieses Instrumentes Eder, Handb. d. Photographie III. (5. Aufl.), S. 218.

[3]) Siehe S. 36.

die Konstanz dieser Beleuchtungsstärke. Wir brauchen uns um den Genauigkeitsgrad einer solchen Definition weiter nicht zu bekümmern. Die Beleuchtungsstärke mag in Wirklichkeit in beliebigen Grenzen schwanken; solange das keinen Einfluss auf die Grenze eines Absorptionsspektrums hat, kommen solche Schwankungen für uns nicht in Betracht, da wir ja nichts anderes tun wollen wie eben solche Absorptionsgrenzen bestimmen. Praktisch wurde eine Kupfersulfatlösung verwandt, die 1 g-Atom Kupfer in 24·95 Litern enthielt, und die unter den Normalbedingungen eine Absorptionsgrenze von 272 $\mu\mu$ ergab. Die Reproduzierbarkeit der Beleuchtungsstärke bei den spätern Versuchen ist also durch folgende Angabe gewährleistet: Man beleuchtet mit Hilfe eines Eisenspektrums und reguliert Strom, Spannung, die optischen Verhältnisse usw. so, dass eine $^{1}/_{24\cdot95}$-norm. Kupfersulfatlösung in 1 cm Schichtlänge der Absorptionsgrenze 272 $\mu\mu$ zeigt. Auf das gegenseitige Verhältnis der übrigen Bedingungen kommt es dann nicht mehr an. Die tatsächliche bei den in langen Zeitabständen wiederholten Versuchen erzielte Genauigkeit betrug 2—3 $\mu\mu$. Das ist völlig ausreichend, wenn man bedenkt, dass sich unser Untersuchungsintervall für Kupferverbindungen fast über 200 $\mu\mu$ erstreckt[1]).

Versuchsresultate.

1. Wahl der Konzentrationen.

a. Dissociationsgrenze des Kupfersulfats.

Die erste Frage betrifft die Wahl der Konzentrationen. Um den auf Seite 8 erwähnten Vergleich zwischen der komplexen Kupferverbindung und dem Kupferion durchführen zu können, muss die Kupferkonzentration jedenfalls einer völligen Dissociation des Kupfersulfats entsprechen[2]). Man tut hier gut, die geeignete Konzentration nicht aus elektrochemischen Versuchen herzuleiten, sondern aus optischen; denn man kann nicht ohne weiteres beurteilen, ob die praktisch vollkommene Dissociation in dem einen mit der in dem andern Sinne zusammenfällt. Es könnte sein, dass eine Lösung, deren molekulares Leitvermögen merklich den Maximalwert erreicht hat, sich bezüglich der Absorption doch noch so verhält, als ob sie undissociierte Moleküle in beträchtlicher Menge enthielte. Man würde dann, wollte man sich nach den elektrochemischen Daten richten, die Flüssigkeit

---

[1]) Siehe S. 11.

[2]) Sofern nicht etwa die Kupfersulfatmolekel im Ultraviolett die gleiche Absorption zeigt wie das Kupferion.

nicht hinreichend verdünnt haben. Es könnte aber auch sein, dass schon bei verhältnismässig hohen Konzentrationen die Lösung optisch sich als völlig dissociiert verhält, und man würde dann überflüssig starke Verdünnungen anwenden, wenn man sich allein nach dem elektrochemischen Befunde richtete. Nun hat E. Müller[1]) gezeigt, dass im sichtbaren Gebiet beim Kupfersulfat bei jeder Konzentration das Beersche Gesetz von der Äquivalenz der Schichtdicke und der Konzentration[2]) erfüllt ist, und daraus wohl mit Recht gefolgert, dass hier überhaupt keine Verschiedenheit in der Absorption des Kupferions und des indissociierten Kupfersulfats vorhanden ist. Aber wir sind darum noch nicht berechtigt für unsere Versuche beliebige Konzentrationen des Kupfersulfats, resp. der komplexen Kupferverbindung anzuwenden. Denn es können, wie auch Müller ausdrücklich betont[3]), sehr wohl trotzdem Abweichungen vom Beerschen Gesetz im Ultraviolett vorhanden sein, die uns zwingen, zu geringen Konzentrationen überzugehen. Seine Erfahrungen sprechen sogar dafür, dass überhaupt im Ultraviolett solche Abweichungen leichter, d. h. auch bei noch geringern Konzentrationen als im Sichtbaren sich bemerkbar machen. Wir müssen also im Ultraviolett besonders prüfen, bei welcher Konzentration die Absorption des reinen Ions merklich erreicht ist.

Die von Müller angewandte spektrophotometrische Methode, welche auf Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für einzelne Wellenlängen beruht, lässt sich nun freilich im Prinzip auch auf das Ultraviolett übertragen; nur müssten dabei natürlich an die Stelle des optischen Vergleichs der beiden durch die lange verdünnte und die kurze konzentrierte Schicht durchgelassenen Intensitäten zwei photographische Schwärzungsmessungen treten. Einfacher kommt man dagegen auf einem andern Wege zum Ziel, der nur die Anwendung der in dieser Arbeit stets verwandten Methode der Messungen von Absorptionsgrenzen erfordert. Wir können uns bei dieser Gelegenheit gleichzeitig davon überzeugen, dass die beobachtete Ultraviolettabsorption der Kupfersulfatlösungen nicht etwa irgend einer Verunreinigung ihren Ursprung verdankt, was ja im fernen Ultraviolett um 250 $\mu\mu$ herum leicht vorkommen kann[4]). Ein qualitativer chemischer Nachweis der Freiheit der Substanz von Verunreinigungen würde bei der bekannten Empfindlichkeit der Spektralreaktionen für diesen Zweck nicht

[1]) Ann. d. Physik [4] **12**, 778 (1903).

[2]) Kayser, a. a. O. III. **16**.

[3]) a. a. O.

[4]) Siehe oben S. 12.

genügen; ebensowenig gestattet die Prüfung des Beerschen Gesetzes ohne weiteres einen solchen Schluss.

Wir können unsere Absicht durch vergleichende Untersuchung verschiedener anorganischer Kupfersalze erreichen. Äquimolekulare Lösungen gewisser Kupfersalze wie Kupferbromid, Kupferchlorid und Kupfersulfat haben in konzentrierten Lösungen sehr voneinander abweichende Farben; das Bromid ist tief grün bis braun, das Chlorid grün, das Sulfat blau. Hier ist zweifellos eine Wirkung von undissociierten Molekeln oder wenigstens komplexen Ionen vorhanden. Stellt sich nun heraus, dass bei fortschreitender Verdünnung die ultraviolette Absorption der drei Salze sich demselben Grenzwerte nähert, so ist daraus zu schliessen, dass sie nicht von Verunreinigungen herrühren kann. Denn bei solchen wäre kein Grund ersichtlich, aus dem die Absorptionsspektren bei zunehmender Verdünnung einander ähnlicher werden sollten. Gleichzeitig lässt sich auch die Konzentrationsgrenze feststellen, bei der die einzelnen Kupfersalze merklich gleich absorbieren, bei der also nur das Kupferion für die Absorption in Betracht kommt.

20 g $CuCl_2 + 2\,H_2O$ wurden zu 100 ccm gelöst (die Lösung hatte eine Normalität von 1·173), und die Flüssigkeit sukzessive auf die Hälfte verdünnt. Es wurde bei jeder einzelnen Verdünnung die Grenze der Absorption bestimmt. Man erhielt bei fallenden Konzentrationen folgende Grenzen der Durchlässigkeit:

Ausgangskonzentration	396·0 $\mu\mu$
$^1/_2$ der „	344·2 „
$^1/_4$ „ „	319·6 „
$^1/_8$ „ „	298·8 „
$^1/_{16}$ „ „	282·8 „
$^1/_{32}$ „ „	260·0 „
$^1/_{64}$ „ „	238·3 „

Äquimolekulare Kupferbromidlösungen (Ausgangskonzentr. 26·12 g $CuBr_2$ in 100 ccm Lösung) gaben folgende Werte:

Ausgangskonzentration: keine merkliche Durchlässigkeit;

$^1/_2$ der Ausgangskonzentration	406·5 $\mu\mu$
$^1/_4$ „ „	374·5 „
$^1/_8$ „ „	341·2 „
$^1/_{16}$ „ „	310·1 „

Bei 263·1 $\mu\mu$ beginnt ein neuer Durchlässigkeitsbereich, der sich bis 248·1 $\mu\mu$ erstreckt

$^1/_{32}$ der Ausgangskonzentration	242·7 $\mu\mu$
$^1/_{64}$ „ „	237·3 „

Bei einer Reihe entsprechender Kupfersulfatlösungen (29·29 g $CuSO_4 + 5\,H_2O$ in 100 ccm Lösung) erhielt man die Durchlässigkeitsgrenzen:

Ausgangskonzentration		314·2 $\mu\mu$
1/2 der	„	298·6 „
1/4 „	„	292·4 „
1/8 „	„	283·1 „
1/16 „	„	273·7 „
1/32 „	„	256·3 „
1/64 „	„	239·6 „

Die Differenzen der Absorptionsgrenzen für Kupferchlorid- und Kupfersulfatlösungen gleicher Molekularkonzentration sind:

Ausgangskonzentration		81·8 $\mu\mu$
1/2 der	„	45·6 „
1/4 „	„	27·2 „
1/8 „	„	15·4 „
1/16 „	„	9·1 „
1/32 „	„	3·7 „
1/64 „	„	— 1·3 „

Die entsprechenden Differenzen für Kupferbromid und Kupfersulfat lauten:

1/2 der Ausgangskonzentration		107·9 $\mu\mu$
1/4 „	„	82·1 „
1/8 „	„	58·1 „
1/16 „	„	36·4 „

resp. — 25·6 $\mu\mu$ (wenn man die zweite Absorptionsgrenze in Betracht zieht);

1/32 der Ausgangskonzentration		— 13·6 $\mu\mu$
1/64 „	„	— 2·3 „

Man sieht, dass sich die Durchlässigkeitsgrenzen mit wachsender Verdünnung in der Tat einem und demselben Werte der Wellenlänge für die verschiedenen Kupfersalze nähern. Dies beruhigt uns über die Reinheit des Kupfersulfats in dem Sinne, in welchem wir sie überhaupt gebrauchen, und gibt uns zugleich den gewünschten Fingerzeig für die Bereitung von Lösungen geeigneter Konzentration. Eine Lösung, die wie diejenige von 1/64 der Ausgangskonzentration 1 g-Molekül in 54·56 Litern enthält, ist hinreichend dissociiert. Beim Kupferbromid zeigt sich bei gewissen Konzentrationen nicht nur eine einseitige Absorption, sondern ein nach beiden Seiten begrenzter Streifen im Ultraviolett.

Diese Beobachtungen haben ein von unserer eigentlichen Aufgabe unabhängiges Interesse, sofern sie eine aus dem Satz von der unabhängigen Absorption der Ionen gezogene Folgerung für das ultraviolette Spektralgebiet bestätigen. Man sieht ferner, dass die Absorption als

Reagens auf eingetretene völlige Dissociation wesentlich unempfindlicher ist als das Leitvermögen. Denn bei einem Gehalt von 1 g-Molekül $CuSO_4$ in 54·56 Litern ist bei diesem Salz noch nicht die Hälfte des molekularen Leitvermögens für unendliche Verdünnung erreicht[1]). Dagegen zeigt sich die Anordnung empfindlicher beim Nachweis der undissociierten Moleküle als die analoge Bestimmung von E. Müller im sichtbaren Gebiet. Dieser findet[2]), dass für die Wellenlänge 499 $\mu\mu$ bei $CuBr_2$ merklich die völlige Dissociation bei einer Konzentration von 0·059 g-Molekülen im Liter erreicht ist. Wir finden, dass bei etwa 250 $\mu\mu$ dies bei der geringern Konzentration von 0·037 g-Molekülen im Liter ($^1/_{32}$ der Ausgangskonzentration) noch nicht der Fall ist; denn die Absorptionsgrenzen im Ultraviolett für Kupfersulfat und Kupferbromid zeigen hier noch eine Differenz von 13·6 $\mu\mu$ [256·3 $\mu\mu$ ($CuSO_4$) — 242·7 $\mu\mu$ ($CuBr_2$) = 13·6 $\mu\mu$]. Erst bei einer Molekularkonzentration von 0·018 ($^1/_{64}$ der Ausgangskonzentration) verschwinden die Differenzen merklich. Damit bestätigt sich eine Vermutung Müllers, der aus dem Gang der molekularen Extinktionskoeffizienten geschlossen hat, dass diese im Ultraviolett erst bei geringern Konzentrationen den der völligen Dissociation entsprechenden Grenzwert annehmen werden[3]).

b. Glycerin als Normalsubstanz.

Wir wenden uns zum genauern Nachweis der im allgemeinen Teile angeführten Erscheinungen bei einer möglichst einfachen typischen Hydroxylverbindung. Als solche wählen wir einen mehrwertigen aliphatischen Alkohol, bei dem die Verhältnisse nicht durch Keto- oder Carboxylgruppen kompliziert werden. Das Anfangsglied der Reihe, der Glykol, ist aber hierzu nicht brauchbar, einmal, weil er ein abnorm geringes Lösungsvermögen für Kupfer in alkalischer Lösung besitzt, ferner aber auch, weil er, wie so häufig Anfangsglieder von Reihen, auch im übrigen eine singuläre Stellung einnimmt. Die besondere Einfachheit seiner Konstitution bedingt nämlich, dass er eine Empfindlichkeit seiner Absorption bei konstantem Kupfergehalt gegen die Menge der Hydroxylverbindung und des freien Alkalis nicht zeigt[4]). Wir gehen daher vom Glycerin aus, das mehr Kupfer in Lösung zu halten vermag und die Variabilität des Spektrums bei Konzentrationsänderungen deutlich erkennen lässt.

[1]) Siehe Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II. 1 (2. Aufl.), S. 770.
[2]) a. a. O. S. 779.
[3]) a. a. O. S. 778.
[4]) Siehe S. 40.

Die Kupferkonzentration ist so festzusetzen, dass sie in der zum Vergleich dienenden Kupfersulfatlösung eine völlige Dissociation gewährleistet. Ein g-Atom Kupfer darf also erst in mindestens 54·56 Litern Flüssigkeit enthalten sein[1]). In der untersuchten Lösung befand sich tatsächlich 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern. Sie wurde aus zweimal umkristallisiertem $CuSO_4 + 5\,H_2O$, frisch destilliertem Glycerin und aus Natrium bereitetem Natriumhydrat hergestellt. Die Fähigkeit des Glycerins, Kupfer in alkalischer Lösung zu halten, ist ausser von der Glycerinmenge noch von dem Betrage des freien Alkalis abhängig. Enthält die Flüssigkeit bei der angegebenen Absolutkonzentration des Kupfers, von der im folgenden vorläufig immer die Rede ist, auf 1 g-Atom Kupfer 1·25 g-Moleküle Glycerin, so genügen 10 Moleküle Natriumhydrat auf 1 Atom Kupfer noch nicht, um eine klare Lösung zu geben. Bei 20 Molekülen erhält man eine solche, die wenigstens während der Versuchsdauer einer Absorptionsbestimmung beständig ist. Die Beständigkeit wächst mit zunehmendem Alkalititer und wird von etwa 50 Molekülen Natriumhydrat an eine tagelange. Die Flüssigkeiten werden, wie früher angegeben, in 1 cm Schichtlänge untersucht, wobei der Vergleichbarkeit der Resultate halber ein mit destilliertem Wasser gefülltes zweites Absorptionsgefäss in den Strahlengang eingeschaltet wird[2]).

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

						Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	20	Mole $NaOH$,	1·25	Mole $C_3H_8O_3$		356·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „	50	„ „	1·25	„ „		356·7, 357·3, 356·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „	160	„ „	1·25	„ „		341·1, 340·7, 341·0 $\mu\mu$

Bei der letzten Alkalikonzentration befinden wir uns bereits in einem Gebiete, in dem das Alkali für sich imstande ist, Kupfersulfat in Lösung zu halten[3]), ein Umstand, der natürlich die Sachlage kompliziert. Wegen der geringen Veränderlichkeit der Absorption durch Alkali zwischen 20 und 50 Molen $NaOH$ erscheint es wünschenswert, auch zu geringern Alkalikonzentrationen überzugehen. Das ist indes bei dem angewandten Glyceringehalt nicht möglich. Wir wenden deshalb auf 1 g-Atom Kupfer nunmehr 2 Mole Glycerin an, wobei 8 Mole Alkali pro g-Atom Kupfer zur Herstellung einer stabilen Lösung genügen, und erhalten die folgenden Absorptionsgrenzen:

---

[1]) Siehe S. 28.

[2]) Die Einschaltung des Wassergefässes hier wie bei allen spätern Versuchen ist von dem Grundversuche auf S. 6 her beibehalten worden.

[3]) Siehe S. 36.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

				Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	8 Mole $NaOH$,	2 Mole $C_3H_8O_3$		364·3, 364·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	50 „ „	2 „ „		357·1, 357·4 $\mu\mu$
„ 1 „ „	160 „ „	2 „ „		344·4, 344·4 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	2 „ „		342·1, 341·5, 344·8 $\mu\mu$

Man sieht hier deutlich den Einfluss der Natronlauge, deren Vermehrung die Absorption nach dem fernen Ultraviolett hin zurückschiebt. Wir verfolgen Grösse und Vorzeichen des Alkalieinflusses noch bei zwei höhern konstanten Glycerinkonzentrationen.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

			Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	8 Mole $NaOH$,	42 Mole $C_3H_8O_3$	357·5, 356·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „	50 „ „	42 „ „	344·3 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	42 „ „	322·6 $\mu\mu$

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

			Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	8 Mole $NaOH$,	168 Mole $C_3H_8O_3$	357·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	50 „ „	168 „ „	339·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	168 „ „	323·0 $\mu\mu$

Es zeigt sich in beiden Fällen wieder eine Abnahme der Absorption mit wachsendem Alkaligehalt, und zwar auch zwischen den Alkalikonzentrationen von 8 und 50 Molen, bei denen von einem lösenden Einfluss des Alkalis als solchem nicht die Rede sein kann. Wir können die Zahlen auch so gruppieren, dass sie den Einfluss der Glycerinmenge bei konstantem Gehalt an Kupfersulfat und freiem Alkali erkennen lassen.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

			Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	2 Mole $C_3H_8O_3$,	8 Mole $NaOH$	364·3, 364·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	42 „ „	8 „ „	357·5, 356·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	8 „ „	357·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	1·25 „ „	50 „ „	356·7, 357·3, 356·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „	2 „ „	50 „ „	357·1, 357·4 $\mu\mu$
„ 1 „ „	42 „ „	50 „ „	344·3 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	50 „ „	339·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	2 „ „	168 „ „	342·1, 341·5, 344·8 $\mu\mu$
„ 1 „ „	42 „ „	168 „ „	322·6 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „	168 „ „	323·0 $\mu\mu$

Mit der Erhöhung des Glyceringehaltes tritt entsprechend den Ausführungen von Seite 18 regelmässig bei jeder der drei verschiedenen Alkalikonzentrationen eine Abnahme der Absorption ein. Die

Änderungen für die extremen Alkali- und Glycerinkonzentrationen stellen sich dann folgendermassen dar.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glycerinlösung, 1 g-Atom Cu in 104·8 Litern.

									Absorptionsgrenze
Auf	1	Mol $CuSO_4$	2	Mole $C_3H_8O_3$	8	Mole	Alkali		364·3 $\mu\mu$
„	1	„	2	„ „	168	„	„		342·8 „
„	1	„	42	„ „	8	„	„		357·2 „
„	1	„	42	„ „	168	„	„		322·6 „

Auf Grund dieser Versuche sind jetzt die für die Vergleichung der verschiedenen Hydroxylverbindungen geeigneten Konzentrationen zu wählen. Vorher muss man sich aber erst darüber klar werden, welche relativen Mengen von Hydroxylkörpern als äquivalent anzusehen sind. Früher[1]) hatten wir für die Zwecke eines speziellen Vergleiches 1 g-Molekül Mannit und 2 g-Moleküle Glycerin als gleichwertig angesehen. Die Konsequenz dieser Auffassung wäre, dass sich stets solche Quantitäten von Hydroxylverbindungen entsprechen sollten, die in bezug auf die Menge der OH-Gruppen äquivalent sind, also z. B. 3 Mole Glykol (sechs OH-Gruppen) und 1 Mol Mannit (ebenfalls sechs OH-Gruppen). Bei den Polyalkoholen wäre dies wohl ohne Schwierigkeit, aber bei den Oxysäuren wie der Salicylsäure oder der Weinsäure würde man nicht wissen, wie neben den Hydroxylen die Carboxylgruppen in Rechnung zu ziehen sind. Diese werden möglicherweise [nach Kahlenberg[2]) bei der Weinsäure sogar sehr wahrscheinlich] auch Kupfer in nicht ionisierter Form binden, und es lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob und in welchem Masse das der Fall ist. Stark mit der Konzentration wechselnde Verhältnisse zeigen sich in dieser Beziehung nach Grossmann[3]) gerade bei der Weinsäure. Wir ziehen deshalb vor stets molekulare Quantitäten der verschiedenen Körper ohne Rücksicht auf die Zahl der Hydroxyl-, Keto- oder Carboxylgruppen miteinander zu vergleichen. Die besondern Modifikationen, die infolgedessen beispielsweise bei Vergleichung der Glieder der Reihe der mehrwertigen Alkohole an den Ausführungen von S. 16 anzubringen sind, werden bei der eingehenden Diskussion der Resultate näher angegeben werden[4]).

Als Minimalkonzentration für das Glycerin, resp. die übrigen hydroxylhaltigen Körper nehmen wir nicht diejenige von 1·25 Molekülen Glycerin auf 1 Atom Kupfer, da diese unverhältnismässig grosse Mengen von freiem Alkali erfordert, sondern diejenige von 2 Molekülen Glycerin auf 1 Atom Kupfer, welche gestattet, mit weniger Alkaliaus zukommen.

---

[1]) Siehe S. 16.
[2]) a. a. O. S. 590.
[3]) a. a. O. S. 1031.
[4]) Siehe unten S. 62.

Den Alkaligehalt setzen wir dabei auf 8 g-Mole pro g-Atom Kupfer fest. Für Körper mit Carboxylgruppen ist natürlich ausserdem eine genügende Menge Alkali zuzusetzen, um diese abzusättigen; so hat man bei der zweibasischen Weinsäure auf 2 g-Mole derselben nicht 8, sondern $8 + 2.2 = 12$ g-Mole $NaOH$ zuzugeben. Als maximale, extreme Werte wählen wir, entsprechend der Zusammenstellung auf S. 32, 42 Moleküle Glycerin und 168 Moleküle freies Alkali auf 1 Atom Kupfer, die nach den Versuchen gegenüber dem Minimalwerte eine ausreichende, beträchtliche Änderung ergeben. Da beide Zusätze in gleichem Sinne wirken, und ihr Effekt sich gegenseitig verstärkt, so untersuchen wir ihren Einfluss im allgemeinen nicht im einzelnen, sondern nur in der Superposition. Dabei haben wir die Bequemlichkeit, bei den Versuchen das Verhältnis von Alkali und Hydroxylverbindung unverändert lassen zu können und nur ihr gemeinsames Verhältnis zur Kupfermenge ändern zu müssen. Eine Trennung beider Umstände soll ausser beim Glycerin (sowie Adonit und Mannit) nur noch bei der Glucose als Typus einer mit Ketogruppen behafteten Hydroxylverbindung, der Weinsäure als Repräsentant der Oxysäuren und der Chinasäure als desjenigen der hydroaromatisch-aromatischen Gruppe vorgenommen werden.

Wir führen ferner noch eine mittlere Konzentration ein, die für die Körper mit geringer Aufnahmefähigkeit für Kupfer, welche wie die Verbindungen mit nur einer Hydroxylgruppe nicht imstande sind, auf 2 Moleküle 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten, zugleich als Minimalkonzentration dient. Dabei soll auf 1 Atom Kupfer 10 Moleküle Hydroxylkörper und 40 Moleküle freies Alkali kommen; das Verhältnis der beiden Zusätze ist wieder dasselbe wie in den vorigen Fällen.

Die drei Normalkonzentrationen lassen sich nun recht einfach herstellen. Man löst 7·37 g Glycerin zu 60 ccm, 32·05 g Natriumhydrat zu 100 ccm wässeriger Lösung, 10 g $CuSO_4 + 5H_2O$ zu 100 ccm. Diese Lösungen werden als a_1, b_1, c_1 bezeichnet. Von jeder derselben wird ein Raumteil mit vier Raumteilen destillierten Wassers verdünnt; man erhält so die Lösungen a_2, b_2, c_2. Ausserdem wird von jeder der drei ursprünglichen Lösungen 1 Volumen mit 20 Volumina Wasser versetzt, was die Flüssigkeiten a_3, b_3, c_3 ergibt. Vermischt man 6 ccm von a_1 mit 4 ccm von b_1 und 10 ccm von c_3, so erhält man eine Flüssigkeit, die 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern, auf 1 g-Atom Kupfer aber 42 g-Moleküle Glycerin und 168 g-Moleküle Alkali enthält. 6 ccm von a_3, 4 ccm von b_3, 10 ccm von c_3 ergeben miteinander vermischt eine Flüssigkeit von wieder 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern und 2 Molekülen Glycerin, resp. 8 Molekülen freien Alkalis auf das Atom Metall.

Giesst man 6 ccm a_1, 4 ccm b_1 und 10 ccm c_2 zusammen und fügt zu fünf Raumteilen dieser Mischung 16 Volumina Wasser, so bekommt man wieder den gleichen Absolutgehalt an Kupfer in der Flüssigkeit (1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern), wobei jetzt nun auf 1 g-Atom desselben 10 Moleküle Glycerin und 40 Moleküle freies Alkali kommen.

Die neun angegebenen Lösungen lassen sich weiter dazu benutzen, um Mischungen herzustellen, welche zwar denselben Verhältnissen von Kupfer, freiem Alkali und Hydroxylverbindung entsprechen wie die angegebenen, die aber einen andern Absolutgehalt an Schwermetall haben. Eine solche ist die oben erwähnte aus 6 ccm a_1, 4 ccm b_1 und 10 ccm c_2; sie hat wieder das Verhältnis von 10 Molekülen Glycerin und 40 Molekülen freien Alkalis auf 1 Atom Kupfer, aber einen Absolutgehalt von 1 g-Atom Kupfer in 24·95 Litern. Durch Vermischung von 6 ccm a_2, 4 ccm b_2 und 10 ccm c_2 erhält man eine Lösung vom relativen Gehalt von 2 Molekülen Glycerin und 8 Molekülen Alkali auf 1 Atom Kupfer bei einem absoluten von 1 g-Atom Metall in 24·95 Litern und endlich durch Zusammengiessen von 6 ccm a_1, 4 ccm b_1 und 10 ccm c_1 einen relativen Gehalt von 1 Atom Kupfer auf 2 Moleküle Glycerin und 8 Moleküle Alkali bei dem absoluten Betrage von 1 g-Atom Kupfer in 4·99 Litern Lösung[1]).

Es ergeben sich somit folgende Normalkonzentrationen, die zunächst für Glycerin, dann aber auch für die übrigen Polyalkohole und andere

Übersicht über die $CuSO_4$-haltigen Lösungen.

Auf 1 g-Atom *Cu*:	2 Mole Glycerin 8 Mole Alkali	10 Mole Glycerin 40 Mole Alkali	42 Mole Glycerin 168 Mole Alkali
Absolutgehalt; 1 g-Atom *Cu* in: 4·99 Liter	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_1 (Konzentration 1 = C_1)	—	—
24·95 Liter	6 ccm a_2 + 4 ccm b_2 + 10 ccm c_2 (Konzentration 2 = C_2)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_2 (Konzentration 4 = C_4)	—
104·8 Liter	6 ccm a_3 + 4 ccm b_3 + 10 ccm c_3 (Konzentration 3 = C_3)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_3 + 64 ccm H_2O (Konzentration 5 = C_5)	6 ccm a_1 + 4 ccm b_1 + 10 ccm c_3 (Konzentration 6 = C_6)

[1]) Die den höhern Kupferkonzentrationen entsprechenden Kupfersulfatlösungen sind nun freilich nicht mehr im optischen Sinne völlig dissociiert. Aber dieser Umstand hat lediglich Bedeutung für den Vergleich des Kupferions mit dem komplex gebundenen Kupfer, nicht hingegen für den der vielen Komplexverbindungen untereinander.

Oxyverbindungen unter angemessener Berücksichtigung ihrer Acidität herzustellen sind. Die Lösungen wurden, wenn nichts anderes bemerkt ist, unmittelbar nach der Bereitung untersucht, um etwaigen Veränderungen zuvorzukommen.

Soll nach diesem Schema eine Säure, etwa Weinsäure, untersucht werden, so werden die Lösungen b_1, b_2, c_3 und c_1, c_2, c_3 in derselben Weise und für alle zu untersuchenden Substanzen ein für allemal bereitet. a_1 aber wird nicht durch Auflösung von 12·02 g Weinsäure (äquivalent 7·37 g Glycerin) in 60 ccm Wasser hergestellt; dieses Gewicht wird vielmehr zu 60 ccm wässeriger Lösung aufgefüllt unter Zusatz derjenigen Menge Natriumhydrat, welche nötig ist, um die beiden Carboxylgruppen der Weinsäure abzusättigen, das ist, wenn man die erwähnte Natriumhydratlösung von 32·05 g in 100 ccm anwendet, 20 ccm Natronlauge. a_2 und a_3 werden aus a_1 durch entsprechende Verdünnung bereitet.

Man hat sich weiterhin von den Absorptionsverhältnissen des freien Glycerins im Gegensatz zu seiner komplexen Kupferverbindung, also ohne Zusatz von $CuSO_4$ zu überzeugen. Der Vergleichbarkeit der Bedingungen halber haben wir dabei so viel überschüssige Natronlauge zuzugeben, wie die komplexe Lösung davon enthält. Da es uns aber nur auf die ungefähre Fixierung dieser Absorption ankommt, und die minutiösern Vergleiche ja doch an die Kupferkomplexverbindungen anknüpfen sollen[1], so begnügen wir uns damit, einfach das Kupfersulfat wegzulassen, ohne die Änderung des Alkalititers durch die Schwefelsäure, die bei der Bindung des Kupfers an die Hydroxylgruppen frei wird, zu berücksichtigen. Wir wählen also zum Vergleich mit der Konzentration C_1 die Konzentration C_7, die wir durch Mischung von 6 ccm a_1, 4 ccm b_1 und 10 ccm Wasser herstellen. Die den niedrigern Glyceringehalten entsprechenden Mischungen, die vielfach auch unter die Beobachtungsgrenze von 233 $\mu\mu$ fallen, werden als überflüssig im allgemeinen weggelassen. Wir stellen die für die sieben Normalkonzentrationen erhaltenen Absorptionswerte zusammen:

C_1 =	414·5 $\mu\mu$	414·8 $\mu\mu$	(Mittel 414·7 $\mu\mu$)
C_2 =	392·6 „	389·7 „	(„ 391·2 „)
C_3 =	364·3 „	364·2 „	
C_4 =	364·7 „	364·2 „	(„ 364·5 „)
C_5 =	356·9 „	356·9 „	
C_6 =	322·6 „		
C_7 =	234·7 „		

[1]) Siehe S. 13.

Die Werte C_3, C_5 und C_6 zeigen für den minimalen Kupfergehalt die Abnahme der Absorption mit wachsendem Gehalt an Glycerin und freiem Alkali. Eben das beweist für den Kupfergehalt von 1 g-Atom in 24·95 Litern die Abnahme von C_2 (391·2 $\mu\mu$) zu C_4 (364·4 $\mu\mu$). Bei gleichmässiger Verminderung aller Bestandteile der Lösung (einfacher Verdünnung) tritt, wie begreiflich, ein Zurückweichen der Absorption ein, und zwar sowohl bei niedrigem relativem Glycerin- und Alkaligehalt [C_1 (414·6 $\mu\mu$), C_2 (391·2 $\mu\mu$), C_3 (364·2 $\mu\mu$)] wie bei dem höhern [C_4 (364·5 $\mu\mu$), C_5 (356·9 $\mu\mu$)].

2. Einzelne Hydroxylverbindungen.

Wir beginnen mit zwei Wasserstoffverbindungen, die eine Sonderstellung einnehmen, nämlich dem Wasserstoffion und dem Wasser.

Das Wasserstoffion.

Kupfersulfatlösung ergab folgende Absorptionsgrenzen: Für 1 g-Atom *Cu* in 4·99 Litern 293·2 $\mu\mu$ (Mittel aus einer grössern Anzahl Versuche), für 1 g-Atom in 24·95 Litern 272·3 $\mu\mu$ (Mittelwert einer Versuchsreihe), für 1 g-Atom in 104·8 Litern 238·3 $\mu\mu$ (Mittelwert). Dabei ist zu bemerken, dass nur der letzte Wert ausschliesslich durch die Kupferionen bedingt ist, während bei den beiden ersten auch Kupfersulfatmolekeln eine Rolle spielen. Aus der Tatsache, dass $CuSO_4$-Molekeln im ganzen sichtbaren Gebiete die Absorption des Kupferions zeigen[1]), folgt durchaus noch nicht, dass das auch für das Ultraviolett der Fall sei. Man darf das um so weniger annehmen, als nach Müller auch bei $CuCl_2$ und $CuBr_2$ der rote Absorptionsstreifen derjenige des Ions ist, während der aus dem Ultraviolett ins Sichtbare hineinreichende davon abweicht[2]). Also kann sich der ultraviolette Streifen des Sulfats, der garnicht merklich ins Sichtbare hineinkommt und deshalb von Müller nicht untersucht wurde, sehr wohl ebenso verhalten.

Das Wasser.

Reine konzentrierte Natronlauge ist imstande, auch bei Abwesenheit kohlenstoffhaltiger Hydroxylverbindungen etwas Kupfer mit tiefblauer Farbe beträchtliche Zeit in Lösung zu halten. Das ist hier deshalb von Interesse, weil das Wasser, das sich dabei als der einfachste Hydroxylkörper darstellt, eine Absorptionsgrenze hat, die weit unter derjenigen der übrigen, kohlenstoffhaltigen Hydroxylsubstanzen liegt

[1]) E. Müller, a. a. O. S. 777.
[2]) E. Müller, a. a. O. S. 785.

[(bei etwa 200 $\mu\mu$[1])]. Wir dürfen deshalb erwarten, dass die Durchlässigkeit der Kupferkomplexverbindung des Wassers wesentlich weiter ins Ultraviolett hinausgeht als die der Derivate der Alkohole. Man findet das in der Tat. Anderseits stellt uns die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ in reinem Alkali eine wohl zu beachtende Fehlerquelle dar, weil man bei Konzentrationen, wo diese in Betracht kommt, nicht sicher ist, dass auch wirklich alles Kupfer an die kohlenstoffhaltige Hydroxylverbindung gebunden ist.

Werden die sechs typischen Konzentrationen hergestellt[2]), wobei natürlich an die Stelle der Lösung der kohlenstoffhaltigen Hydroxylverbindung die entsprechende Menge reinen Wassers tritt, so fällt bei C_1 bis C_5 sofort alles Kupfer aus. Nach dem Filtrieren waren die Lösungen durchaus farblos und klar. Nur C_6 blieb nach der Bereitung mit blauer Farbe klar und liess sich unfiltriert untersuchen. Aus reiner Natronlauge bereitete man weiterhin noch die Konzentration C_7.

Absorptionsgrenzen:

C_1 =	238·3 $\mu\mu$	238·3 $\mu\mu$
C_2 =	233·0 „	
C_3 =	233·0 „	
C_4 =	235·9 „	233·0 „
C_5 =	233·6 „	
C_6 =	289 „	
C_7 =	233·0 „	

Man sieht hieraus, dass in der Tat bei den fünf ersten Konzentrationen die Ausfällung eine vollständige gewesen ist. C_6 zeigt, wie erwartet, gegenüber dem Wert für Glycerin (322·6 $\mu\mu$) einen ausserordentlich niedrigen Betrag. Dagegen ist er bedeutend höher als derjenige für das Kupferion bei gleicher Konzentration (238·3 $\mu\mu$). Man sollte also eigentlich vermuten, dass die Durchlässigkeit des Wasserstoffions viel weiter in das Ultraviolett hinausreicht als die des Wassers. Eine direkte Prüfung dieser Forderung wäre allerdings ausserordentlich schwer, weil sie natürlich nicht in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden könnte, sondern in einer andern sehr gut dissociierenden Substanz, die

---

[1]) Kayser, a. a. O. III, 394.

[2]) Man bemerkt, dass die Menge der Hydroxylverbindung, des Wassers, bei allen Konzentrationen hier ausserordentlich gross ist, und dass darum diese Versuche nicht unmittelbar mit denen für die andern Substanzen vergleichbar sind. Aber gerade die Konzentration C_6, bei der das einzige positive Resultat erhalten wird, entspricht auch bei einer sehr grossen Anzahl anderer Hydroxylverbindungen praktisch einer unendlichen Menge derselben (siehe S. 61), so dass dieser Wert doch mit demjenigen von C_6 für die übrigen Körper in Parallele gesetzt werden darf.

ihrerseits durchlässiger sein müsste als das besonders durchlässige Wasser. Dazu kommt, dass wir für das Wasserstoffion zur elektrischen Neutralisation ein Anion wählen müssten, das wiederum schwächer absorbiert als H_2O. Vorderhand kann man nur sagen, dass das Wasserstoffion eine abnorm geringe Absorption haben dürfte, weil im allgemeinen Substanzen um so weniger im Ultraviolett absorbieren, je mehr Wasserstoff sie relativ enthalten[1]). Die Absorption des Wasserstoffs sollte geringer sein als die des Wassers, weil bei diesem die Einführung von OH an die Stelle von H das Absorptionsgebiet immerhin nach Rot verschiebt[2]). Das Wasserstoffion aber entsteht aus dem Wasserstoffmolekül durch Ersatz von H durch das positive Elektron ($\oplus$). Eine solche Substitution eines relativ schweren durch einen ausserordentlich leichten Rest wird jedoch nach unsern Vorstellungen über den Zusammenhang der Schwingungszahlen des Absorptionsgebietes mit denjenigen der Eigenschwingungen jedenfalls keine Verschiebung der Absorption nach dem roten Ende hin zur Folge haben.

Im allgemeinen wird bei beliebigen Hydroxylverbindungen nach dem Verhalten des freien Alkalis gegenüber dem Kupfersulfat die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Natronlauge nur für die Konzentration C_6 als Fehlerquelle in Rücksicht zu ziehen sein. Diese nimmt, wie wir sehen werden, in der Tat eine Ausnahmestellung ein. Aber auch die Konzentration C_6 ist bei reiner Natronlauge nicht übermässig beständig. Nach 24 Stunden hat sich ein blauer Niederschlag abgeschieden, und nach dem Abfiltrieren desselben zeigt die schwach bläulich gefärbte Lösung die Absorptionsgrenze von 272·2 $\mu\mu$, nach 48 Stunden und nochmaligem Filtrieren diejenige von 258·4 $\mu\mu$. Es erschien auffällig, dass C_1 trotz des nahezu gleichen Alkaligehaltes wie C_6 doch sogleich eine vollständige Ausfällung bis zur Absorptionsgrenze von 238·3 $\mu\mu$ ergab. Das konnte auf den Mindergehalt an freiem Alkali in C_1 zurückgeführt werden, der durch Absättigung der aus dem Kupfersulfat frei gewordenen Schwefelsäure bedingt war; es konnte aber auch darin seinen Grund haben, dass die kleinen Reste von $Cu(OH)_2$, die sich ja auch bei C_6 auf die Dauer als instabil zeigen, durch die Hauptmenge des Kupferhydroxyds sogleich mit niedergerissen werden. Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein Versuch angestellt (C_8), bei dem die gleiche Menge $CuSO_4$ angewandt wurde wie bei C_6, bei welchem aber die Quantität der Natronlauge so weit reduziert war, wies dies im Falle von C_1 durch die Wirkung der Schwefelsäure des Kupfervitriols geschieht.

[1]) Kayser, a. a. O. III, 310.
[2]) Kayser, a. a. O. III, 311.

Ausserdem war, um die Verhältnisse völlig vergleichbar zu machen, ein Zusatz von Na_2SO_4 in der Menge erfolgt, in der dieses schliesslich in der Flüssigkeit von C_1 enthalten ist. Zeigte die geschilderte Mischung ebenfalls eine grössere Beständigkeit als C_1, so musste also die Instabilität wenigstens zum Teil auf der niederreissenden Wirkung des Kupferhydroxyds beruhen. C_8 blieb im ersten Augenblick klar, wurde allerdings noch während der Exposition trübe und ergab dabei eine Absorptionsgrenze von 343·0 $\mu\mu$, auf die freilich aus diesem Grunde kein Wert zu legen ist. Nach dem Filtrieren war die Lösung hellblau und klar, und nunmehr eine Viertelstunde nach ihrer Bereitung untersucht, ergab sie den Absorptionswert von 273·6 $\mu\mu$, also eine deutliche Löslichkeit für $Cu(OH)_2$, die allerdings niedriger ist als im Falle von C_6. Nach eintägigem Stehen und Filtrieren war der Wert auf 258·4 $\mu\mu$ heruntergegangen, nach viertägigem auf 238·3 $\mu\mu$. C_8 ist also merklich instabiler als C_6, aber doch stabiler als C_1, so dass offenbar beide besprochenen Ursachen beim Zustandekommen der Verschiedenheit von C_1 und C_6 zusammengewirkt haben.

Um den eventuellen Einfluss der Alkalikonzentration auf die Absorption bei konstantem Kupfergehalt festzustellen, wofür natürlich die üblichen Konzentrationen C_1 bis C_5 nicht geeignet waren, wurden noch einige Versuche angestellt. Dabei ergibt sich gleichzeitig die Abhängigkeit der Beständigkeit der Lösung vom Alkalititer. Die folgenden Lösungen enthalten stets 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

Auf 1 g-Atom *Cu* kommen	Absorption nach						
	0 Tagen	1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen	5 Tagen	6 Tagen
	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$
159·6 Mole freies *NaOH*	294·1, 294·5		260·0				
168 „ „ „	289	271·2	258·4	252·6		234·6	234·5
210 „ „ „	288·6						
252 „ „ „	283·1			274·6			
420 „ „ „	283·2						

Es scheint auch hier eine schwache Abnahme der Absorption bei wachsendem Alkalititer vorhanden zu sein. Die nach dreitägigem Stehen erhaltenen Werte zeigen deutlich, dass die stärker alkalischen Lösungen haltbarer sind als die schwächer alkalischen.

Es mag nunmehr die grosse Menge der kohlenstoffhaltigen Hydroxylverbindungen folgen. Als Materialien wurden gewählt: die Reihe der aliphatischen mehrwertigen Alkohole: Glykol, Glycerin, *i*-Erythrit, Adonit, *d*-Mannit; die homologe Reihe der Oxysäuren: Glykolsäure,

$(d+l)$ Milchsäure, $(d+l)$ α-Oxybuttersäure; einige mehrwertige und mehrbasische Säuren: $(d+l)$ Glycerinsäure, 1-Äpfelsäure, *d*-Weinsäure (Traubensäure), Schleimsäure, Zitronensäure; aus der Zuckergruppe die Disaccharide: Rohrzucker und Milchzucker, sowie ihre Inversionsprodukte *d*-Glukose, *d*-Galaktose, *d*-Fruktose nebst der Rhamnose; von rein aromatischen Substanzen die Oxysäuren: Salicylsäure und $(d+l)$ Mandelsäure; endlich die hydroaromatischen Säuren und Alkohole: Chinasäure, Quercit, *i*-Inosit. Dazu kommt noch Glykokoll als einfachster Repräsentant der Aminosäuren. Die Substanzen sind von Kahlbaum als rein bezogen (Äthylenglykol von Th. Schuchardt, Adonit von E. Merck), durch Schmelz-, resp. Siedepunkt kontrolliert und, soweit nichts anderes bemerkt, als 100 % haltend gerechnet. Die eigentliche Kontrolle der Reinheit aber liegt, da Reinheit im chemischen und spektralanalytischen Sinne keineswegs miteinander vergleichbar ist (siehe S. 26) darin, dass die Absorptionswerte Konstanz und klare erkennbare Gesetzmässigkeiten zeigen.

Äthylenglykol[1]**.**

Beim Glykol lassen sich wegen seines geringen Lösungsvermögens für $Cu(OH)_2$ nicht die Konzentrationen der ersten Vertikalreihe der Tabelle von S. 34 (C_1, C_2, C_3) untersuchen. Im übrigen erhält man:

C_4 =	339·7 $\mu\mu$	339·8 $\mu\mu$	340·3 $\mu\mu$	341·1 $\mu\mu$	(Mittel 340·2 $\mu\mu$)
C_5 =	321·2 „				
C_6 =	320·2 „	321·2 „	319·4 „		(„ 320·2 „)
C_7 =	236·3 „	238·5 „			(„ 237·4 „)

Merkwürdig ist die Übereinstimmung der Werte von C_5 und C_6, besonders im Gegensatz zu der starken Änderung unter denselben Verhältnissen beim Glycerin[2]. Es wird deshalb noch ein weiterer Versuch bei einem noch höhern Gehalt an Glykol angestellt. 1 g-Atom *Cu* ist wieder enthalten in 104·8 Litern; auf 1 Atom *Cu* aber kommen dabei 168 Moleküle Alkali, 168 Moleküle Glykol, also viermal soviel wie bei C_6. Die Absorption ist 320·9 $\mu\mu$ in Übereinstimmung mit C_5 und C_6. Beim Glykol mit seiner einfachen Konstitution ist also offenbar schon bei einem mässigen Gehalt an Alkohol und Alkali (entsprechend C_5) der für völlige Disgregation des Kupfers charakteristische Minimaltiter erreicht.

[1] Kahlenberg meint (a. a. O. S. 618) im Gegensatz zu den hier beschriebenen Beobachtungen, dass Glykol (wie auch Glykolsäure) nicht imstande sei, die Fällung des Kupfers durch Alkali zu verhindern. Die Versuche sind aber mit den meinigen nicht vergleichbar, weil er zehnmal soviel Kupfer wie ich auf eine bestimmte Menge Hydroxylverbindung angewandt hat.

[2] Siehe S. 35.

Glycerin (siehe S. 35).

***i*-Erythrit.**

Die Substanz löst ausreichend Kupfer, um alle typischen Konzentrationen herzustellen. Man erhält:

C_1 =	433·8 $\mu\mu$	432·6 $\mu\mu$	(Mittel 433·2 $\mu\mu$)
C_2 =	409·2 „	407·1 „	(„ 408·1 „)
C_3 =	382·9 „	381·5 „	(„ 382·2 „)
C_4 =	369·1 „		
C_5 =	369·9 „		
C_6 =	333·5 „		
C_7 =	240·3 „	243·5 „	(„ 241·9 „)

Der Vergleich von C_1, C_2, C_3 einerseits, C_4 und C_5 anderseits demonstriert den Einfluss der Verminderung der Gesamtkonzentration auf die Absorption; er ist beträchtlich in der ersten Reihe, verschwindet dagegen in der zweiten. Die Abnahme von C_2 zu C_4 und von C_3 über C_5 zu C_6 zeigt den üblichen Effekt der Menge des freien Alkalis und der Hydroxylverbindung.

Adonit.

C_1 = 429·6 $\mu\mu$	C_2 = 407·3 $\mu\mu$		
C_3 = 387·8 „	C_4 = 355·2 „		
C_5 = 352·6 „	C_6 = 339·0 „		
C_7 = 249·2 „	245·9 $\mu\mu$	248·8 $\mu\mu$	(Mittel 248·0 $\mu\mu$)

Es zeigen sich hier wesentlich dieselben Erscheinungen wie beim Erythrit, auch die auffällig geringe Zunahme C_4 zu C_5. Zwischen C_3 und C_6 wurde noch eine Konzentration eingeschaltet, welche beim gleichen Kupfergehalt den maximalen Adonittiter und den minimalen Alkalititer enthielt, also auf 1 g-Atom Kupfer 42 g-Moleküle Adonit und 8 g-Moleküle freies Alkali. Die Absorptionsgrenze war hier 370·3 $\mu\mu$. Man erhält so folgende Reihe, die den Einfluss der beiden Zusätze zum Kupfersulfat einzeln zeigt.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Adonitlösung, 1 g-Atom *Cu* in 104·8 Litern.

	Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$ 2 Mole Adonit, 8 Mole Alkali	387·8 $\mu\mu$
„ 1 „ „ 42 „ „ 8 „ „	370·3 „
„ 1 „ „ 42 „ „ 168 „ „	339·0 „

***d*-Mannit.**

C_1 =	432·9 $\mu\mu$			
C_2 =	407·4 „	404·6 $\mu\mu$		(Mittel 406·0 $\mu\mu$)
C_3 =	389·0 „	389·8 „	388·7 $\mu\mu$	(„ 389·2 „)
C_4 =	356·3 „	356·7 „		(„ 356·5 „)
C_5 =	356·3 „	356·7 „		(„ 356·5 „)
C_6 =	341·1 „	339·6 „	339·0 „	(„ 339·9 „)
C_7 =	243·8 „	245·9 „		(„ 244·8 „)

Der Mannit verhält sich hiernach wie die beiden vorangehenden Substanzen, auch bezüglich der geringen Veränderlichkeit von C_4 zu C_5. Bei diesem Alkohol wurden wie beim Glycerin noch einige besondere Versuche zur Trennung der Wirkung von Mannit und Alkali angestellt.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Mannitlösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

	Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$ 2 Mole Mannit, 8 Mole Alkali	389·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „ 2 „ „ 168 „ „	363·8 „
„ 1 „ „ 42 „ „ 8 „ „	363·8 „ 371·6 $\mu\mu$ (Mittel 367·7 „)
„ 1 „ „ 42 „ „ 168 „ „	339·9 $\mu\mu$
„ 1 „ „ 2 „ „ 8 „ „	389·2 „
„ 1 „ „ 42 „ „ 8 „ „	367·7 „
„ 1 „ „ 2 „ „ 168 „ „	363·8 „
„ 1 „ „ 42 „ „ 168 „ „	339·9 „

Jeder der beiden Faktoren bedingt für sich eine Verschiebung der Absorption in dem üblichen Sinne.

Glykolsäure.

Die Löslichkeit des Kupfers genügt nicht zur Herstellung der drei ersten Konzentrationen.

$C_4 =$	339·3 $\mu\mu$	339·0 $\mu\mu$	339·1 $\mu\mu$	(Mittel 339·1 $\mu\mu$)
$C_5 =$	321·1 „	319·7 „	321·1 „	(„ 321·1 „)
$C_6 =$	321·1 „	321·2 „		
$C_7 =$	238·6 „	238·6 „		

Der Körper verhält sich genau wie der Glykol, aus dem er durch Substitution von $2H$ durch O entsteht.

$(d + l)$ Milchsäure.

Als man den von Kahlbaum bezogenen Milchsäuresirup in der Kälte direkt mit Normalkalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titrierte, erhielt man als Resultat, dass 1 g desselben 0·719 g reiner Milchsäure entsprach. Indes tritt hier nachträglich wieder Entfärbung der roten alkalischen Lösung ein, besonders schnell beim Erwärmen; das ist wohl auf den Gehalt des Sirups an Anhydrid zurückzuführen[1]), das erst allmählich mit der Lauge reagiert. Kocht man hingegen mit überschüssiger Normalkalilauge und titriert nach dem Erkalten den Überschuss derselben zurück, so findet man, dass die käufliche Milchsäure einen Reingehalt von 89·6 Gewichtsprozenten reiner Milchsäure hat. Setzt man

[1]) Die Säure anhydrisiert sich bekanntlich sehr leicht. Siehe z. B. V. Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie (1. Auflage) **1**, 751.

jetzt der durch Normalsalzsäure entfärbten Lösung einen Tropfen Alkali zu, so wird sie rot, entfärbt sich aber nun nicht mehr beim Stehen in der Kälte oder auch beim Kochen, weil eben kein Anhydrid mehr vorhanden ist. Die letzte Gehaltsbestimmung ist darum zwar als massgebend anzusehen; doch wurden auch einige Versuche auf Grund der ersten angestellt. Es ergibt sich, dass die den beiden Titerstellungen entsprechenden Änderungen der Milchsäurekonzentration für das Resultat ohne Bedeutung sind. Bei der Herstellung der Lösungen von milchsaurem Alkali für die Versuche wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das Anhydrid zu zerstören.

Milchsäure als 71·9 % haltend gerechnet.

$C_4 =$	347·7 $\mu\mu$	343·2 $\mu\mu$	(Mittel 345·4 $\mu\mu$)
$C_5 =$	330·8 „	333·3 „	(„ 332·0 „)

Milchsäure als 89·6 % gerechnet (massgebende Serie). C_1, C_2, C_3 fallen wieder wegen des mangelnden Lösungsvermögens der Milchsäure für Kupferhydroxyd fort.

$C_4 =$ 344·0 $\mu\mu$	$C_5 =$ 328·3 $\mu\mu$
$C_6 =$ 328·3 „	$C_7 =$ 238·0 „

Die Veränderungen beim Übergang von C_4 zu C_5 sind normalerweise recht beträchtliche.

($d + l$) α-Oxybuttersäure.
(Normale Kohlenstoffkette.)

Die von Kahlbaum bezogene Säure sollte bei 42 bis 44° schmelzen. Sie ist indes schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Doch lässt sie sich durch ihr Verhalten beim Sieden identifizieren. Sie soll bei 225° zu sieden beginnen und sich bei etwa 260° zersetzen. In der Tat beginnt das Sieden bei etwa 220°; die Temperatur steigert sich allmählich bis auf etwa 250°. Ihr flüssiger Zustand ist offenbar durch einen Gehalt an Anhydrid hervorgerufen, das sich hier wie bei der Milchsäure leicht bildet, und das den niedrigen Schmelzpunkt von 21° bis 22° besitzt. Das Anhydrid seinerseits soll bei 257° bis 258° destillieren und verändert demgemäss die Siedeverhältnisse nicht wesentlich.

Wird die Säure in der Kälte mit Normalkalilauge direkt titriert, so ergibt sich der auffällig geringe Reingehalt an Säurehydrat von 66·2 Gewichtsprozenten, der ebenfalls auf einen Gehalt an Anhydrid hinweist. Die nachträgliche Entfärbung tritt auch auf, ganz wie bei der Milchsäure. Beim Kochen mit überschüssiger Normalkalilauge und Rücktitrieren mit Normalsalzsäure erhält man einen Gehalt von 100·4

Gewichtsprozenten[1]). Auch hier werden, wie bei der Milchsäure, beide Titrationen nacheinander zugrunde gelegt, wobei die zweite als massgebend angesehen wird.

α-Oxybuttersäure als 66·2 % haltend angesehen: C_1, C_2, C_3 fallen aus dem gewöhnlichen Grunde weg. $C_4 = 354·7\,\mu\mu$, $C_5 = 343·9\,\mu\mu$, $339·5\,\mu\mu$ (Mittel $341·7\,\mu\mu$); C_6[2]) $= 341·1\,\mu\mu$, $C_7 = 341·2\,\mu\mu$.

α-Oxybuttersäure als 100·4 % haltend angesehen: C_1, C_2, C_3, fallen weg. $C_4 = 355·7\,\mu\mu$, $C_5 = 339·2\,\mu\mu$, $C_6 = 341·5\,\mu\mu$, $C_7 = 340·7\,\mu\mu$.

Ein merklicher Unterschied im Resultat für die beiden Titerstellungen ist auch hier nicht vorhanden. Die Beziehungen zwischen C_4, C_5 und C_6 sind qualitativ dieselben wie bei Glykol- und Milchsäure. Sehr merkwürdig ist der ausserordentlich hohe Wert von C_7. Es wurde zunächst an eine Oxydation infolge der Anwesenheit des Alkalis gedacht, bei welcher irgendwelche stark absorbierenden Produkte entstehen könnten. Es wurde deshalb reine, alkalifreie α-Oxybuttersäure in alkoholischer Lösung untersucht in der gleichen Konzentration, in der sie als Alkalisalz in C_7 enthalten ist. Dabei erhielt man die Absorptionsgrenze $298·5\,\mu\mu$, $299·4\,\mu\mu$ (Mittel $299·0\,\mu\mu$), also immer noch einen abnorm hohen Wert. Zur nähern Untersuchung der Verhältnisse wurde die Lösung C_7 verdünnt, einmal mit vier Raumteilen, ein zweites Mal mit 20 Raumteilen Wasser. Dabei ging die Absorptionsgrenze von $340·7\,\mu\mu$ auf $258·4\,\mu\mu$, resp. $234·6\,\mu\mu$ herunter. Äquivalente Lösungen von salicylsaurem Alkali [C_7 sowie C_7 (1 Volumen) + 4 Volumina Wasser und C_7 (1 Volumen) + 20 Volumina Wasser] hatten die Grenzen: $369·0\,\mu\mu$, $357·3\,\mu\mu$, $343·6\,\mu\mu$. Während also bei der Konzentration C_7 sich α-oxybuttersaures Alkali abnormerweise fast wie eine aromatische Substanz verhält (der Unterschied gegen salicylsaures Alkali betrug nur $28·3\,\mu\mu$) ist diese Differenz bei der 21fachen Verdünnung wieder auf $109\,\mu\mu$ angewachsen. Dann verhält sich also die α-Oxybuttersäure wieder wie eine aliphatische Verbindung. Ist doch z. B. die Differenz der Werte von C_7 für Salicylsäure und die sich normal verhaltende Weinsäure eine solche von $127·6\,\mu\mu$. Infolge der abnorm hohen Absorption des Alkalisalzes verschwindet für die α-Oxybuttersäure die Differenz der Absorptionen zwischen C_7 und C_6. Da C_6 aus C_7 durch blossen Zusatz von Kupfersulfat entsteht, so bringt in diesem Falle ausnahmsweise die Komplexbildung keine Erhöhung der Absorption hervor. Doch kommt diese wieder, wenn auch in vermindertem Masse, zum Vorschein, wenn

[1]) Werte von über 100 % haben hier sehr wohl eine reelle Bedeutung, da das Säureanhydrid, als Säurehydrat gerechnet, natürlich über 100 % titriert.

[2]) Die Lösung ist im Sichtbaren auffällig wenig intensiv gefärbt.

man mehr Kupfersulfat, etwa die Konzentration 1 g-Atom Kupfer in 24·95 Litern, anwendet, d. h. C_4 und C_7 miteinander vergleicht (Differenz 15 $\mu\mu$). Auch beim minimalen Kupfergehalt von 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern, der in C_6 vorhanden ist, zeigt sich eine beträchtliche Erhöhung der Absorption der Kupferverbindung gegenüber derjenigen des freien α-oxybuttersauren Alkalis, wenn man statt der maximalen Konzentration desselben die mittlere, die in C_5 auftritt, benutzt. Eine Lösung von α-oxybuttersaurem Alkali, in der dieses dieselbe Konzentration besitzt wie in der Lösung C_5, zeigt die Absorptionsgrenze 296·7 $\mu\mu$. Demgegenüber stellt also wieder der Kupferzusatz bei C_5 eine Absorptionsverschiebung von 42·5 $\mu\mu$ dar. Die Absorptionswerte der Kupferverbindungen selbst reihen sich durchaus denen der übrigen aliphatischen Verbindungen ein und nähern sich in keiner Weise denen der aromatischen. Die Anomalie liegt also bei der Hydroxylverbindung als solcher vor, nicht bei der Kupferverbindung, und auch hier tritt sie nur bei gewissen Konzentrationen auf.

($d + l$) Glycerinsäure.

Die Säure ergibt bei direkter Titration in der Kälte einen Reingehalt von 65·8 Gewichtsprozenten an Säurehydrat. Doch zeigt sich auch hier die nachträgliche Entfärbung, die auf Gehalt an Anhydrid hindeutet. Beim Kochen mit Normalalkali und Rücktitrieren mit Normalsalzsäure erhält man einen Gehalt an Säurehydrat von 106·3 Gewichtsprozenten. Aus der Bestimmung des Gehalts an Säurehydrat in der Kälte berechnet sich unter der Voraussetzung, dass alles übrige als Anhydrid vorhanden ist [$C_3H_4O_3 = C_3H_6O_4 - H_2O$][1]), der scheinbare Säuregehalt der völlig hydratisierten Substanz zu 107 %. Es scheint also in der Tat neben dem Hydrat und Anhydrid kein abgespaltenes Wasser in dem Präparat zu existieren. Auch hier werden zwei Versuchsreihen unter Zugrundelegung der beiden Titerstellungen für Glycerinsäure angestellt, wobei der höhere Titer wieder massgebend ist.

Glycerinsäure als 65·8 % haltend angesehen.

C_1 =	392·7 $\mu\mu$	393·4 $\mu\mu$	394·4 $\mu\mu$	(Mittel 393·5 $\mu\mu$)
C_2 =	381·1 „	382·4 „	382·3 „	„ 381·9 „
C_3 =	356·9 „	356·8 „	355·6 „	„ 356·4 „
C_4 =	349·5 „	352·1 „	348·4 „	„ 350·0 „
C_5 =	340·8 „	340·7 „	341·6 „	„ 341·0 „
C_6 =	340·6 „	342·7 „		„ 341·6 „

[1]) Siehe Beilstein, Handb. d. anorg. Chemie (3. Auflage) 1, 631.

Glycerinsäure als 106·3 % haltend angesehen.

$C_1 = 402{\cdot}0\,\mu\mu$	$C_2 = 395{\cdot}3\,\mu\mu$	$C_3 = 365{\cdot}8\,\mu\mu$
$C_4 = 355{\cdot}8$ „	$C_5 = 344{\cdot}2$ „	$C_6 = 344{\cdot}2$ „
	$C_7 = 252{\cdot}9$ „	

Diesmal sind die Werte je nach der Titerstellung sehr merklich verschieden. C_5 stellt bereits einen Minimalwert dar, unter welchen bei konstanter Kupferkonzentration auch bei Erhöhung des Titers an glycerinsaurem und freiem Alkali die Absorption nicht mehr sinkt.

l-Äpfelsäure.

C_1, C_2, C_3 fallen weg. $C_4 = 340{\cdot}6\,\mu\mu$, $341{\cdot}1\,\mu\mu$, $343{\cdot}1\,\mu\mu$, $344{\cdot}2\,\mu\mu$ (Mittel $342{\cdot}3\,\mu\mu$). Bei C_5 und C_6 zeigt sich eine merkwürdige Unsicherheit des Absorptionswertes. Für beide Konzentrationen wurden auch in frischbereiteten und sofort untersuchten Lösungen bald Werte von etwas über $320\,\mu\mu$, bald solche von etwas über $330\,\mu\mu$ erhalten. Doch überwiegen bei einer grossen Anzahl von Versuchen die niedrigern Werte, so dass wenigstens als ungefähres Resultat angenommen werden kann: $C_5 = 321\,\mu\mu$, $C_6 = 321\,\mu\mu$. Für C_7, das sich normal verhält, bekommt man $249{\cdot}2\,\mu\mu$, $249{\cdot}0\,\mu\mu$, $249{\cdot}1\,\mu\mu$ (Mittel $249{\cdot}1\,\mu\mu$).

Zitronensäure.

Die Säure wurde durch Schmelzpunkt und Titration als:

$$C_3H_4OH(COOH)_3 + H_2O$$

identifiziert. C_1, C_2, C_3 existieren nicht. Bei C_4, C_5, C_6 zeigen sich hier wieder, wie bei der Äpfelsäure, stark schwankende Werte. Aus einer grössern Anzahl von Versuchen wurden folgende Werte als wahrscheinlichste erhalten. $C_4 = 350\,\mu\mu$, $C_5 = 340\,\mu\mu$, $C_6 = 340\,\mu\mu$. Normales Verhalten zeigt $C_7 = 240{\cdot}0\,\mu\mu$, $238{\cdot}5\,\mu\mu$ (Mittel $239{\cdot}5\,\mu\mu$).

Die Äpfelsäure und Zitronensäure sind die beiden einzigen Substanzen, bei welchen die Unsicherheit der Absorptionsgrenze gefunden wurde. Sie zeichnen sich vor allen übrigen untersuchten Körpern dadurch aus, dass sie nur eine Hydroxylgruppe, dagegen mehrere (zwei resp. drei) Carboxylgruppen besitzen. Man kann sich vorstellen, dass aus diesem Grunde gerade hier die Carboxyle bezüglich der Bindung des Kupfers mit den alkoholischen Hydroxylen in merkbare Konkurrenz treten, und dass je nach der Verteilung desselben[1]), die nicht gerade immer dem Gleichgewicht zu entsprechen braucht, verschiedenartige Absorptionen erhalten werden.

[1]) Es versteht sich, dass das *Cu* auch im Carboxyl nicht als Ion gebunden ist.

d-Weinsäure.

C_1 = 382·5 $\mu\mu$	380·6 $\mu\mu$,	381·1 $\mu\mu$	(Mittel 381·4 $\mu\mu$)
C_2 = 371·1 „			
C_3 = 340·8 „	344·6 „		„ 342·7 „
C_4 = 355·8 „	355·8 „		
C_5 = 341·1 „			
C_6 = 339·3 „			
C_7 = 240·3 „	242·5 „		„ 241·4 „

Der Einfluss der Konzentration der Zusätze bei minimalem Kupfergehalt ist bemerkenswert klein (vgl. C_3, C_5, C_6). Bei der Weinsäure wird als Paradigma einer Oxysäure der Einfluss des freien Alkalis und des Natriumtartrats getrennt untersucht.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Natriumtartratlösung. 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

					Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	2 Mole freies Alkali	1 Mol	Natriumtartrat		372·2 $\mu\mu$
„ 1 „ „	8 „ „ „	1 „	„		352·6 „
„ 1 „ „	40 „ „ „	1 „	„		349·2 „
„ 1 „ „	168 „ „ „	1 „	„		322·1 „
„ 1 „ „	40 „ „ „	1 „	„		350·6 „
„ 1 „ „	40 „ „ „	5·25	„		344·0 „
„ 1 „ „	40 „ „ „	10 „	„		341·1 „
„ 1 „ „	40 „ „ „	42 „	„		339·4 „

In jeder der beiden Reihen zeigt sich der Einfluss der beiden Arten von Zusätzen in dem üblichen Sinne. Untersucht man aber den Einfluss des Natriumtartrats bei dem maximalen freien Alkalititer von 168 Molen, so ändert die Erscheinung plötzlich ihr Vorzeichen.

Alkalische, kupferhaltige Natriumtartratlösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

				Absorptionsgrenze
Auf 1 Mol $CuSO_4$	168 Mole freies Alkali	1 Mol	Natriumtartrat	322·1 $\mu\mu$
„ 1 „ „	168 „ „ „	2 Mole	„	333·3 „
„ 1 „ „	168 „ „ „	42 „	„	339·3 „

Dieses eigentümliche Verhalten erklärt sich wohl aus der lösenden Wirkung des freien Alkalis auf das Kupferhydroxyd bei dieser hohen Konzentration[1]). Da die Natronlauge Kupfer in Lösung hält, so wird bei abnehmender Konzentration des Natriumtartrats ein wachsender Anteil des Schwermetalles durch die Lauge gebunden werden. Sofern nun das Kupfer in dieser Bindungsform eine wesentlich geringere Absorption besitzt als in der Kombination mit kohlenstoffhaltigen Hydroxylverbindungen[2]), kann das paradoxe Resultat zustande kommen, dass

[1]) Siehe S. 36 ff.

[2]) Siehe S. 36 ff.

entgegen dem sonst üblichen Verhalten die Verminderung der Hydroxylverbindung keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Absorption herbeiführt.

Gewisse saure, weinsäurehaltige Lösungen von $CuSO_4$ geben ebenfalls eine merkliche Farbvertiefung gegenüber reiner Kupfersulfatlösung gleicher Konzentration und dürften aus diesem Grunde ebenfalls Komplexe enthalten, wie dies schon Grossmann[1]) aus dem Drehungsvermögen geschlossen hat. Es wird aus Kupfersulfat, Weinsäure und Natronlauge eine Lösung bereitet, die 1 g-Atom Kupfer wieder in 104·8 Litern enthält. Auf 1 g-Atom Kupfer werden 42 Mole freie Weinsäure und 42 Mole freie Natronlauge zugegeben, so dass die Lösung also sauer bleibt. Sie ist merklich heller als die alkalische weinsaure Kupferlösung von gleichem Kupfergehalt, aber, wie erwähnt, dunkler als eine entsprechende Kupfersulfatlösung. Sie gibt als Absorptionsgrenze im Ultraviolett 308·2 $\mu\mu$, absorbiert also hier ausserordentlich viel stärker als das Kupferion (238·3 $\mu\mu$) und erscheint auch aus diesem Grunde als komplex.

Traubensäure.

Die Mengen werden so bemessen, dass auf 1 g-Molekül *d*-Weinsäure in den entsprechenden traubensauren Lösungen stets $^1/_2$ g-Molekül *d*-Weinsäure und $^1/_2$ g-Molekül 1-Weinsäure kommen.

C_1 = 381·0 $\mu\mu$		
C_2 = 370·2 „	370·3 $\mu\mu$	
C_3 = 344·4 „	344·4 „	
C_4 = 354·4 „	355·8 „	(Mittel 355·1 $\mu\mu$)
C_5 = 344·3 „	344·4 „	
C_6 = 339·1 „		
C_7 = 245·7 „		

Schleimsäure.

Das schleimsaure Natrium ist so schwer in Wasser löslich, dass es nur in der geringsten Konzentration, die den Mischungsverhältnissen von C_3 entspricht, angewandt werden kann. C_3 = 373·2 $\mu\mu$. Die alkalische schleimsaure Lösung gelangt in derjenigen Konzentration zur Untersuchung, in der sie in C_3 enthalten ist. Diese lässt sich aus der Konzentration C_7 dadurch herleiten, dass man ein Volumen dieser Lösung mit 20 Volumina Wasser verdünnt. Man erhält so die Absorptionsgrenze 258·5 $\mu\mu$. Diese ist für eine so verdünnte Lösung auffällig hoch. Vielleicht findet hier eine Oxydation statt; die alkalische Schleim-

[1]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Dr. Grossmann.

säure wird auch leicht sichtbar gelblich (durch Absorption des kurzwelligen Endes des sichtbaren Spektrums).

Rohrzucker.

C_1 =	427·5 $\mu\mu$	430·5 $\mu\mu$		(Mittel 429·0 $\mu\mu$)
C_2 =	400·6 „	399·6 „	399·5 $\mu\mu$	„ 399·9 „
C_3 =	371·1 „	371·3 „	370·6 „	„ 371·0 „
C_4 =	372·6 „	372·1 „	370·7 „	„ 371·6 „
C_5 =	356·4 „			
C_6 =	354·7 „	352·6 „	352·7 „	„ 353·3 „
C_7 =	242·5 „			

Rohrinvertzucker.

An Stelle des Rohrzuckers werden Mischungen aus gleichen Teilen d-Glukose und d-Fruktose benutzt, die statt eines g-Moleküls Rohrzucker 1 g-Molekül d-Glukose und 1 g-Molekül d-Fruktose enthalten. Es sind eben die Flüssigkeiten, welche man durch Inversion des Rohrzuckers erhalten würde. C_1 lässt sich nicht herstellen, weil sofort eine Reduktion des zweiwertigen Kupfers zu Cu_2O eintritt. $C_2 = 370·9\,\mu\mu$, $C_3 = 354·8\,\mu\mu$; C_4 lässt sich wegen eintretender Reduktion nicht untersuchen; $C_5 = 342·8\,\mu\mu$, $C_6 = 370·9\,\mu\mu$ (doch ist die Zahl zweifelhaft, weil schon während des Versuches die Reduktion beginnt). Sehr merkwürdig ist die von C_5 zu C_6 auftretende Zunahme der Absorption, wo man doch eine Abnahme erwarten sollte. Diese Erscheinung findet sich beim Übergang von C_5 zu der Konzentration C_6 bei allen stark reduzierenden Monosacchariden und wird unten eingehender besprochen werden.

Milchzucker.

Der Milchzucker wurde polarimetrisch identifiziert als:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

C_2 = 372·1 $\mu\mu$	C_3 = 357·1 $\mu\mu$
C_5 = 338·1 „	C_7[1]) = 233·7 „

C_1, C_4 und C_6, die die konzentriertere Milchzuckerlösung erfordern, lassen sich wegen der relativ geringen Löslichkeit der Substanz nicht herstellen.

Milchinvertzucker.

Statt des Milchzuckers wurden Lösungen verwandt, welche an Stelle eines g-Moleküls desselben seine Inversionsprodukte, nämlich 1 g-Molekül d-Glukose und 1 g-Molekül d-Galaktose enthielten. C_1 lässt sich wegen der Reduktion des zweiwertigen Kupfers nicht herstellen.

C_2 = 370·5 $\mu\mu$	C_3 = 371·1 $\mu\mu$
C_4 = 372·1 „	C_5 = 343·3 „
C_6 = 363·1 „	

Zwischen C_5 und C_6 findet hier wieder die abnorme Zunahme statt.

[1]) Ohne Zusatz von Alkali; die Absorption liegt an der Grenze der Sichtbarkeit und ist nicht mit Sicherheit als solche zu konstatieren.

d-Glukose.

Verwandt wurde wasserfreier Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, vom Schmelzpunkt 146°. C_1 lässt sich eintretender Reduktion halber nicht herstellen. $C_2 = 418{\cdot}1\,\mu\mu$, $418{\cdot}6\,\mu\mu$, $418{\cdot}6\,\mu\mu$ (Mittel $418{\cdot}4\,\mu\mu$); für C_3 verschwindet die Sichtbarkeit des Eisenspektrums auf dem Spektrogramm ganz allmählich. Das Grenzgebiet zieht sich bei einem Versuch zwischen 397·3 und 384·0 $\mu\mu$ hin. Als Grenzwert wird der Mittelwert angenommen 390·7 $\mu\mu$. Bei zwei weitern Versuchen ist dasselbe Grenzgebiet 396·1 bis 382·2 $\mu\mu$ (Mittelwert 389·2 $\mu\mu$) und 396·2 bis 385·0 $\mu\mu$ (Mittelwert 390·6 $\mu\mu$). Das Mittel dieser drei Mittelwerte, welches den eigentlichen Wert für C_3 darstellt, ist 390·2 $\mu\mu$.

$C_4 =$	362·0 $\mu\mu$	362·1 $\mu\mu$		
$C_5 =$	343·0 „	343·7 „		(Mittel 343·4 $\mu\mu$)
$C_6 =$	356·6 „	355·5 „	356·0 $\mu\mu$	„ 356·0 „
$C_7 =$	239·7 „			

Dieselbe Lösung ohne Zusatz von Alkali 233·7 $\mu\mu$ (also keine merkliche Absorption). Bei Glukose als Paradigma einer Substanz, welche neben Hydroxylgruppen auch Ketogruppen enthält, wird die Einwirkung der Glukose und des freien Alkalis getrennt untersucht.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Glukoselösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

									Absorptionsgrenze	
Auf	1	Mol	$CuSO_4$	8 Mole	Alkali	2 Mole	Glukose		390·2 $\mu\mu$	
„	1	„	„	40 „	„	2 „	„		369·0 „	
„	1	„	„	168 „	„	2 „	„		344·3 „	340·7 (Mittel 342·5 $\mu\mu$)
„	1	„	„	8 „	„	10 „	„		356·1 „	
„	1	„	„	40 „	„	10 „	„		343·0 „	
„	1	„	„	168 „	„	10 „	„		353·3 „	
„	1	„	„	8 „	„	42 „	„		372·1 „	371·6 („ 371·8 „)
„	1	„	„	40 „	„	42 „	„		353·2 „	
„	1	„	„	168 „	„	42 „	„		356·0 „	
„	1	„	„	8 „	„	2 „	„		390·2 „	
„	1	„	„	8 „	„	4 „	„		373·0 „	
„	1	„	„	8 „	„	10 „	„		356·1 „	
„	1	„	„	8 „	„	42 „	„		371·8 „	
„	1	„	„	40 „	„	2 „	„		369·0 „	
„	1	„	„	40 „	„	10 „	„		343·0 „	
„	1	„	„	40 „	„	20 „	„		339·9 „	
„	1	„	„	40 „	„	42 „	„		353·2 „	
„	1	„	„	168 „	„	2 „	„		342·5 „	
„	1	„	„	168 „	„	10 „	„		353·3 „	
„	1	„	„	168 „	„	42 „	„		356·0 „	

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass die beim Übergang von der Konzentration C_5 (10 Mole Alkali, 40 Mole Glukose; Absorptionsgrenze 343·4 $\mu\mu$) zu C_6 (42 Mole Glukose, 168 Mole Alkali; Absorptionsgrenze 356·0 $\mu\mu$) auftretende Absorptionsvermehrung sowohl der Natronlauge wie der Glukose zuzuschreiben ist. Man erhält nämlich für die Konzentration C_5' (10 Mole Glukose, 168 Mole Alkali) die Grenze 353·3 $\mu\mu$, für die Konzentration C_5'' (42 Mole Glukose, 40 Mole Alkali) die Grenze 353·2 $\mu\mu$. Die für eine ähnliche Anomalie bei der Weinsäure[1]) gegebene Erklärung ist hier offenbar nicht anwendbar, weil die Vermehrung der Glukose von C_5 zu C_5'' bei konstantem Alkalititer bei einem so niedrigen Gehalt an demselben erfolgt, dass eine lösende Wirkung der Natronlauge als solcher noch nicht in Betracht zu ziehen ist. Noch weniger lässt sich dadurch die Steigerung der Absorption durch Vermehrung des Alkalis bei konstantem Glukosegehalt (Übergang von C_5 zu C_5') erklären.

Der Vorzeichenwechsel des Einflusses von Alkali und Glukose auf die Absorption bei hohen Konzentrationen eines dieser Bestandteile ist nach der vorangehenden Tabelle eine bei diesem Zucker unter den verschiedensten Verhältnissen auftretende Erscheinung. Der Übersichtlichkeit halber sind die Werte, die gegenüber den vorangehenden eine Steigerung statt der zunächst zu erwartenden Verminderung darstellen, durch fettern Druck hervorgehoben. Der höchste Alkaligehalt (168 Mole) ist dadurch gekennzeichnet, dass, wenn er konstant gehalten wird, schon bei einer sehr mässigen Glukosekonzentration (10 Mole) der Umschlag des Vorzeichens auftritt. Lassen wir alle Werte weg, die entweder dem höchsten Alkaligehalt (168 Mole) oder dem höchsten Glukosegehalt (42 Mole) entsprechen, so zeigt die Glukose (wie auch alle übrigen Monosaccharide) durchaus normales Verhalten. Nun sind die Monosaccharide unter allen untersuchten Substanzen dadurch charakterisiert, dass sie eine sehr schnelle Reduzierbarkeit der alkalischen kupferhaltigen Lösungen zu Cu_2O besitzen; diese tritt ceteris paribus bei den höchsten Konzentrationen der Zusätze zum Kupfersulfat am stärksten hervor und macht, wie erwähnt, in einzelnen Fällen überhaupt die Untersuchung der Absorptionen zur Unmöglichkeit. Wir werden also nicht übermässig erstaunt sein können, dass diese so instabilen Lösungen Abweichungen von den gefundenen allgemeinen Gesetzmässigkeiten zeigen; wir wissen ja gar nicht, ob hier auch nur im ersten Augenblick, ehe die so schnell erfolgende Abscheidung von Kupferoxydul

[1]) Siehe S. 47.

dem Auge sichtbar wird, überhaupt die normale Bildungsweise $\overset{II}{Cu}\langle{}^{O}_{O}$ existiert. Beim Rohrinvertzucker, wo ebenfalls die den Monosacchariden eigentümliche abnorme Vermehrung der Absorption von C_5 zu C_6 eintritt, hat man ein Beispiel, wo diese Reduktion zum Teil schon während der Exposition sichtbar wird. Anderseits ist der einzige Oxyaldehyd, der sich in dieser Beziehung normal verhält, die Rhamnose, und gerade diese reduziert das Kupfer viel langsamer als Glukose, Galaktose und Fruktose. Wir brauchen demgemäss aus diesen übrigens nur auf ein gewisses Konzentrationsgebiet beschränkten Abweichungen kein Bedenken gegen unsere gesamte Auffassung der Vorgänge zu entnehmen.

Es wurden einige direkte Versuche angestellt, um den Einfluss der Menge des Alkalis und des Zuckers auf die Schnelligkeit festzustellen, mit der sich Cu_2O aus der Lösung abscheidet, sowie um zu zeigen, dass in der Tat die trüben Flüssigkeiten stärker absorbieren als die klaren Lösungen. Ausserdem wurden die verschiedenen Zucker unter analogen Verhältnissen miteinander verglichen, um ihr relatives Reduktionsvermögen festzustellen und besonders die Ausnahmestellung der Rhamnose zahlenmässig festzulegen. Die Temperatur bei den folgenden Versuchen war 18°.

Alkalische, kupfersulfathaltige Glukoselösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

			Beginn der Reduktion nach
Auf 1 Mol $CuSO_4$	168 Mole $NaOH$	42 Mole Glukose	3 Minuten
„ 1 „ „	8 „ „	42 „ „	7 „
„ 1 „ „	168 „ „	2 „ „	24 „
„ 1 „ „	8 „ „	2 „ „	53 „

Man sieht, dass sowohl die Vermehrung des Glukosegehaltes bei jedem der beiden konstanten Alkaligehalte wie die des Alkalititers bei jedem der beiden konstanten Glukosegehalte die Geschwindigkeit der Reduktion vergrössert. Der Vergleich der verschiedenen Zucker untereinander ergab:

Alkalische, kupfersulfathaltige Zuckerlösung; 1 g-Atom Kupfer in 4·99 Litern. Auf ein Molekül $CuSO_4$ kommen zwei Moleküle Zucker, acht Moleküle freies Alkali.

	Beginn der Reduktion nach
d-Fruktose	30 Sekunden
d-Glukose	60 „
d-Galaktose	80 „
Rhamnose	30 Minuten

Es ist deutlich, wie sehr viel haltbarer die Rhamnoselösung sich zeigt als die übrigen.

Absorption der trüben Flüssigkeiten[1]):
Alkalische, kupfersulfathaltige Glukoselösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

								Absorptionsgrenze d. trüben Lösung	Absorptionsgrenze d. klaren Lösung
a.	Auf 1 Mol $CuSO_4$	168 Mole $NaOH$	42 Mole Glukose					426·6 $\mu\mu$	356·0 $\mu\mu$
b.	„ 1 „	„ 8 „	„ 42 „	„				keine sichtbare Durchlässigkeit	371·8 „
c.	„ 1 „	„ 168 „	„ 2 „	„				352·6 $\mu\mu$	342·5 „
d.	„ 1 „	„ 8 „	„ 2 „	„				397·7 „	390·2 „

Die trüben Lösungen a und b waren nicht mehr merklich blau gefärbt. Der Niederschlag in a war reingelb, derjenige in b grüngelb. Die trübe Lösung c war noch blau gefärbt und enthielt einen roten Niederschlag. Die trübe Lösung d war blau und nur getrübt ohne deutliche Ausscheidung. In allen Fällen zeigt die trübe Lösung die erwartete stärkere Absorption.

d-Galaktose.

C_1 =	410·1 $\mu\mu$	399·6 $\mu\mu$	(Mittel 399·9 $\mu\mu$)
C_2 =	399·2 „	399·5 „	(„ 399·4 „)
C_3 =	381·5 „		
C_4 =	362·2 „		
C_5 =	343·3 „	343·4 „	
C_6 =	353·0 „		
C_7[2]) =	238·5 „	238·5 „	

Von C_5 zu C_6 findet wieder eine Zunahme statt.

d-Fruktose.

C_1 zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Cu_2O.

C_2 =	372·9 $\mu\mu$		
C_3 =	356·1 „	356·6 $\mu\mu$	(Mittel 356·4 $\mu\mu$)
C_4[3]) =	361·8 „		
C_5 =	340·7 „		
C_6 =	361·1 „		
C_7[2]) =	239·4 „		

Von C_5 zu C_6 findet Zunahme statt.

---

[1]) Um dem Einwand zu begegnen, als sei die grössere Absorption der trüben Flüssigkeiten etwa auf Ansammlung der suspendierten Teilchen in der für den Absorptionsversuch vor dem Spalt gerade benutzten Flüssigkeitsschicht zu schieben, wurde die trübe Flüssigkeit vor der Exposition ordentlich umgerührt und ausserdem die oberste Flüssigkeitsschicht des Absorptionsgefässes vor den Spalt gebracht. In dieser ist wegen des spezifischen Gewichts des Cu_2O jedenfalls eher eine Verminderung der Gesamtmenge des Kupfers zu erwarten.

[2]) Die Lösung enthält kein Alkali, sondern nur die erforderliche Quantität des Zuckers.

[3]) Bei der *d*-Fruktose als dem am stärksten reduzierenden Zucker (siehe S. 52), tritt bei dieser Konzentration unmittelbar nach Beendigung des Versuches schon Abscheidung von Cu_2O ein.

Rhamnose.

Verwandt wurde wasserhaltige Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, vom Schmelzpunkt 93°.

$C_1 = 432{\cdot}6\ \mu\mu$ $C_2 = 407{\cdot}3\ \mu\mu$
$C_3 = 389{\cdot}8$ „ $C_4 = 399{\cdot}6$ „

C_5 hat eine langgezogene Grenze, die von 392·6 $\mu\mu$ bis 384·0 $\mu\mu$ (Mittel 383·3 $\mu\mu$) reicht; $C_6 = 372{\cdot}6\ \mu\mu$, $C_7 = 245{\cdot}9\ \mu\mu$. Beim Übergang von C_5 zu C_6 tritt wieder normalerweise eine Verminderung ein. Dabei ist bemerkenswert, dass die kupferhaltige Lösung dieses Oxyaldehyds wesentlich rascher Kupferoxydul ausscheidet als diejenige irgend eines andern untersuchten Monosaccharids. Sein normales Verhalten im Gegensatz zu diesem erscheint also im Sinne der bei der Glukose gegebenen Erörterungen durchaus begreiflich und stützt die dortigen Ausführungen.

Chinasäure.

C_1 =	428·1 $\mu\mu$	430·0 $\mu\mu$	(Mittel 429·1 $\mu\mu$)
C_2 =	430·4 „	430·0 „	(„ 430·2 „)
C_3 =	406·5 „	405·8 „	(„ 406·2 „)
C_4 =	355·8 „		
C_5 =	348·0 „	344·4 „	(„ 346·2 „)
C_6 =	342·0 „	339·2 „	(„ 340·6 „)
C_7 =	247·2 „		

Bemerkenswert ist die Widerstandsfähigkeit der Absorptionsgrenze gegen Verdünnung beim Übergang von C_1 zu C_2. Bei der Chinasäure als Paradigma der hydroaromatisch-aromatischen Hydroxylverbindungen wird der Einfluss von Alkali und Hydroxylverbindung auch getrennt untersucht.

Alkalische, $CuSO_4$-haltige Chinasäurelösung; 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern.

											Absorptionsgrenze
Auf	1	Mol	$CuSO_4$	8	Mole	freies	Alkali	2	Mole	chinasaures Alkali	406·2 $\mu\mu$
„	1	„	„	40	„	„	„	2	„	„ „	397·5 „
„	1	„	„	168	„	„	„	2	„	„ „	349·6 „
„	1	„	„	8	„	„	„	10	„	„ „	390·2 „
„	1	„	„	40	„	„	„	10	„	„ „	346·2 „
„	1	„	„	168	„	„	„	10	„	„ „	339·2 „
„	1	„	„	8	„	„	„	42	„	„ „	344·0 „
„	1	„	„	40	„	„	„	42	„	„ „	342·9 „
„	1	„	„	168	„	„	„	42	„	„ „	340·6 „
„	1	„	„	8	„	„	„	2	„	„ „	406·2 „
„	1	„	„	8	„	„	„	10	„	„ „	390·2 „
„	1	„	„	8	„	„	„	42	„	„ „	344·0 „
„	1	„	„	40	„	„	„	2	„	„ „	397·5 „
„	1	„	„	40	„	„	„	10	„	„ „	346·2 „
„	1	„	„	40	„	„	„	42	„	„ „	342·9 „
„	1	„	„	168	„	„	„	2	„	„ „	349·6 „
„	1	„	„	168	„	„	„	10	„	„ „	339·2 „
„	1	„	„	168	„	„	„	42	„	„ „	340·6 „

Die Tabelle zeigt bei jeder der drei verschiedenen konstanten Konzentrationen des freien Alkalis die Absorptionsverminderung durch Zusatz von chinasaurem Salz wie auch die Verminderung der Absorption bei Zusatz von freiem Alkali, wenn das chinasaure Alkali auf einer der drei konstanten Konzentrationen gehalten wird. Die Absorptionsunterschiede bedingen hier[1]) sichtbare Farbunterschiede in der Art, dass die Lösungen mit weit ins Ultraviolett hinausgeschobener Absorption mehr blau, diejenigen mit einer ins Sichtbare hinreichenden mehr grün sind. So ist z. B. die Lösung der Konzentration C_3 ausgesprochen grün gefärbt, diejenige von C_6 hingegen reinblau; C_2 ist grün, C_4 blau. Die grüne Farbe erklärt sich hier, wie bei der Salicylsäure[2]), durch subtraktive Vereinigung von Gelb und Blau zu Grün. Bei den blauen Lösungen bewirkt eine Temperaturerhöhung einen reversiblen Übergang in Grün, wie das E. Müller auch für Kupferchloridlösung gefunden hat[3]).

Nicht nur die Veränderung des Verhältnisses der Menge des Kupfers und der beiden Zusätze, sondern auch eine Änderung der Gesamtkonzentration beeinflusst unter Umständen die Nuance der Lösung. So ist C_1 ausgesprochen blau gefärbt, C_2 und C_3 dagegen grün; zwischen den beiden blauen Lösungen C_4 und C_5 hingegen sind stärkere Farbunterschiede nicht wahrnehmbar. Die Farbänderung von C_1 zu C_2 lässt sich nun offenbar nicht durch das Verhalten des ultravioletten Absorptionsstreifens erklären; denn dieser ist ja bei dieser Konzentrationsänderung überhaupt merklich konstant, und ein Zurückweichen desselben, selbst wenn es einträte, könnte höchstens dem Blau vor dem Grün den Vorrang gewähren, nicht aber umgekehrt. Um in die Verhältnisse einen Einblick zu gewinnen, müssen wir daher auch den Absorptionsstreifen im Rot mit in Betracht ziehen. Das geschieht durch Untersuchung in einem Vergleichsspektroskop der Firma Zeiss, das eine unmittelbare Ablesung der Wellenlänge gestattet. Dabei ergab sich folgendes:

C_1 (Körperfarbe blau): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsstreifens 429 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens 470 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 429—470 $\mu\mu$, optischer Schwerpunkt 450 $\mu\mu$.

C_2 (Körperfarbe grün): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsstreifens 430 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens etwa 550 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 430—550 $\mu\mu$, optischer Schwerpunkt 490 $\mu\mu$.

---

[1]) Siehe S. 17.
[2]) Siehe S. 10. [3]) Siehe S. 778 a. a. O.

C_4 (Körperfarbe blau): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsstreifens 356 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens etwa 550 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 356—550 $\mu\mu$, optischer Schwerpunkt 453 $\mu\mu$.

C_3, C_5, C_6 können im Vergleichsspektroskop nicht untersucht werden, weil der Absorptionsstreifen im Rot bei dieser Kupferkonzentration nicht mehr intensiv genug ist.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Farbänderung von Blau nach Grün, welche beim Übergang von C_1 zu C_2 (Änderung der Gesamtkonzentration) einerseits, von C_4 zu C_2 (Änderung der Verhältnisse bei konstantem Kupfergehalt) anderseits eintritt, ganz verschiedenartigen Ursachen zuzuschreiben ist. Beim Übergang von C_4 zu C_2 tritt das wohlbekannte Vordringen des ultravioletten Absorptionsstreifens ein, während der ultrarote merklich konstant bleibt. Hingegen ist im andern Falle die ultraviolette Absorption merklich konstant, und nur der rote Streifen zieht sich nach der Seite der langen Wellen hin zurück. Der Effekt in bezug auf die sichtbare Farbe ist in beiden Fällen derselbe, weil sich dabei jedesmal der optische Schwerpunkt nach der Seite der langen Wellen um etwa den gleichen Betrag verschiebt.

Quercit.

C_1 = 426·5 $\mu\mu$
C_2 = 406·6 „ 416·3 $\mu\mu$ 406·7 $\mu\mu$ 414·1 $\mu\mu$ (Mittel 410·9 $\mu\mu$)
C_3 = 383·5 „ C_4 = 355·3 $\mu\mu$
C_5 = 344·1 „ C_6 = 342·5 „
C_7 = 243·5 $\mu\mu$

Quercit zeigt ähnliche Farbänderungen im sichtbaren Gebiete wie die Chinasäure, auch bei Temperaturerhöhung, aber lange nicht in dem ausgesprochenen Masse. Der Vergleich der ultravioletten und ultraroten Absorption ergibt hier ähnliche Resultate wie bei der Chinasäure; doch lassen sie sich nicht auf eine so einfache Form bringen.

C_1 (Körperfarbe blau): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsgebietes 427 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens 550 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 427—550 $\mu\mu$.

C_2 (Körperfarbe blaugrün): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsspektrums 411 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens 620 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 411—620 $\mu\mu$.

C_4 (Körperfarbe blau): langwellige Grenze des ultravioletten Absorptionsgebietes 355 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze des ultraroten Absorptionsstreifens 675 $\mu\mu$; Durchlässigkeitsgebiet 355—675 $\mu\mu$.

Hier ist weder die ultraviolette Absorptionsgrenze beim Übergang

von C_1 zu C_2 noch die ultrarote beim Übergang von C_4 zu C_2 konstant. Immerhin zeigt sich im ersten Falle die ultraviolette, im zweiten die ultrarote als relativ wenig veränderlich[1]): Verschiebung der ultravioletten Grenze von C_1 zu C_2 16 $\mu\mu$, von C_4 zu C_2 56 $\mu\mu$; Verschiebung der ultraroten Grenze von C_1 zu C_2 70 $\mu\mu$, von C_4 zu C_2 55 $\mu\mu$.

i-Inosit[2]).

Die Substanz wird bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie in das wasserfreie $C_6H_6(OH)_6$ übergeht.

C_1 = 437·1 $\mu\mu$	441·6 $\mu\mu$	(Mittel 439·4 $\mu\mu$)			
C_2 = 422·5 „	419·8 „	416·7 $\mu\mu$	420·7 $\mu\mu$	(Mittel 419·9 $\mu\mu$)	
C_3 = 399·1 „	399·7 „	397·1 „	397·6 „	(„ 398·4 „)	
C_4 = 382·6 „					
C_5 = 374·2 „					
C_6 = 342·3 „					
C_7 = 238·4 „					

Die sichtbaren Farbänderungen sind auch hier wenig ausgesprochen. Das Vergleichsspektroskop ergibt folgendes:

C_1: langwellige Grenze im Ultraviolett 439 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze im Ultrarot 475 $\mu\mu$. Durchlässigkeitsgebiet 439—475 $\mu\mu$.

C_2: langwellige Grenze im Ultraviolett 420 $\mu\mu$: kurzwellige Grenze im Ultrarot 625 $\mu\mu$. Durchlässigkeitsgebiet 420—625 $\mu\mu$.

C_4: langwellige Grenze im Ultraviolett 383 $\mu\mu$; kurzwellige Grenze im Ultrarot ungefähr 670 $\mu\mu$ (eine genaue Bestimmung lässt sich hier am Ende des sichtbaren Rot nicht vornehmen). Durchlässigkeitsgebiet 383—670 $\mu\mu$.

Die Farbunterschiede der Lösungen sind wieder so beschaffen, dass C_2 sowohl grüner als das mehr blaue C_1 wie auch das mehr blaue C_4 ist. Im übrigen sind die Verhältnisse wie beim Quercit. Weder die ultraviolette Grenze ist beim Übergang von C_1 zu C_2, noch die ultrarote bei dem von C_4 zu C_2 konstant. Hingegen zeigt im ersten Falle die Ultraviolettgrenze, im zweiten die Ultrarotgrenze die grössere Konstanz[3]). Verschiebung der Ultraviolettgrenze von C_1 zu C_2 = 19 $\mu\mu$, von C_4 zu C_2 = 37 $\mu\mu$; Verschiebung der Ultrarotgrenze von C_1 zu C_2 = 150 $\mu\mu$, von C_4 zu C_2 = 45 $\mu\mu$.

---

[1]) Zu vergleichen sind hier wie auch beim Inosit die beiden Differenzen der Ultraviolettgrenzen einerseits untereinander, der Ultrarotgrenzen anderseits untereinander.

[2]) Das Material verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Professor Neuberg.

[3]) Siehe hierzu Anmerkung 1 auf S. 57.

Salicylsäure.

Die geringe Löslichkeit des Kupfers in salicylsäurehaltigen Lösungen gestattet nicht die Herstellung von C_1, C_2, C_3.

$$C_4 = 451{\cdot}8\,\mu\mu,\quad C_5 = 424{\cdot}1\,\mu\mu$$
$$C_6 = 418{\cdot}5\,\mu\mu,\quad C_7 = 369{\cdot}9\,\mu\mu.$$

Die kupferhaltigen Lösungen sind wie öfters erwähnt intensiv grün gefärbt. Wird statt C_7 eine alkoholische Lösung untersucht, die die gleiche Menge freier Salicylsäure ohne Zusatz von Alkali enthält, so erhält man die Absorptionsgrenze 351·7 $\mu\mu$. Die Absorption der freien Säure in alkoholischer Lösung ist wie bei der α-Oxybuttersäure niedriger als die der wässerigen alkalischen Säurelösung. Von einer Vorschiebung des Spektrums durch Oxydation kann hier gewiss nicht die Rede sein, da sich die Absorption der alkalischen salicylsauren Lösung als längere Zeit konstant erweist[1]. Zum Zwecke des Vergleichs mit der α-Oxybuttersäure[2] wurde die Absorption des salicylsauren Natriums noch bei einigen niedrigern Gesamtkonzentrationen verfolgt. Ein Raumteil von C_7 aufgefüllt zu 4·2 Volumina gibt die Absorptionsgrenze 358·5 $\mu\mu$, zu 5 Volumina 357·3 $\mu\mu$, zu 21 Volumina 343·6 $\mu\mu$. Die beiderseitig begrenzte, den aromatischen Substanzen eigentümliche Absorption tritt noch nicht bei dieser Konzentration auf, sondern erst bei niedrigerer.

Die kupferhaltigen alkalischen salicylsauren Lösungen zeigen beim Stehen an der Luft eine Verfärbung. Genauer wurde diese Erscheinung an dem zeitlichen Verhalten des ultravioletten Absorptionsstreifens bei verschiedenen Konzentrationen verfolgt. Dabei wurden die einzelnen Lösungen in gleicher Menge in gleich grossen Bechergläsern, die lose mit einem Uhrglas bedeckt waren, der Luft ausgesetzt. Die Ausgangslösung enthielt 1 g-Atom Kupfer in 24·95 Litern, und zwar auf 1 g-Atom Kupfer 8 Mole Natriumsalicylat und 32 Mole freies Alkali. Diese wurde zu den Bruchteilen ihrer Gesamtkonzentration verdünnt, welche in der ersten Kolumne der folgenden Tabelle angegeben sind. Neben den Absorptionen der frischen kupferhaltigen Lösungen und denjenigen nach 24stündigem Stehen derselben finden sich in der vierten Kolumne die Absorptionen der frisch bereiteten alkalischen Lösungen von Natriumsalicylat, die sich von den nebenstehenden Lösungen nur dadurch unterscheiden, dass sie statt mit Kupfersulfatlösung mit dem gleichen Volumen reinen Wassers versetzt sind.

[1]) Siehe unter S. 59.
[2]) Siehe S. 44.

I	II	III	IV	III—II	II—IV	V
Konzentration	Absorption der frischen *Cu*-haltigen Lösung	Absorption der *Cu*-haltigen Lösung nach 24 Stunden	Absorption der alkalischen frisch bereiteten *Na*-Salicylat-Lösung			Absorp. d. alkal. *Na*-Salicylatlösung nach 24 Stunden
	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1/1	455·0	460·5	367·2	5·5	87·8	364·3
5/21	427·6	439·5	356·7	11·9	70·9	
1/8	374·0	429·5	354·6	55·5	19·4	354·6
1/16	356·8	399·7	344·1	42·9	12·7	
1/32	349·4	356·6	338·9	7·2	10·5	
1/64	343·8	344·0	330·1	0·2	13·7	
1/400 [1]	315·6—278·5, 247·9	315·5—276·7, 247·9	316·0—278·9, 246·0	—0·1, —1·8, 0	0·4, 0·4, — 1·9	
1/1600	238·2	239·6	238·3	1·4	0·1	

Aus dem Vergleich der Kolumnen II und IV geht hervor, dass sich das Absorptionsspektrum der Kupferkomplexverbindung demjenigen der alkalischen Salicylsäure mit wachsender Verdünnung immer mehr nähert und schliesslich mit ihm zusammenfällt. Das ist wohl so zu deuten, dass Hydrolyse eintritt in der Art, dass kolloidal gelöstes Kupferhydroxyd und Natriumsalicylat in der Flüssigkeit nebeneinander existieren[2]). Dabei macht sich nur die letztere, stärker absorbierende Substanz im Absorptionsspektrum bemerkbar. Eine Bandenabsorption für die Komplexverbindung lässt sich dabei nicht auffinden, weil bei den Konzentrationen, wo Banden überhaupt erst hervortreten, die Hydrolyse bereits merklich vollständig ist.

Der Vergleich der Kolumnen II und III lehrt, dass die für das Mass der Veränderung an der Luft charakteristischen Vorschiebungen der Absorptionen zunächst mit der Verdünnung zu einem Maximum wachsen, um dann wieder auf einen verschwindenden Wert abzunehmen. Die anfängliche Zunahme erklärt sich wohl dadurch, dass in einer stärkern Verteilung, wie sie einer grössern Verdünnung entspricht, ceteris paribus naturgemäss die Wirkung des Luftsauerstoffes eine

---

[1]) Bei dieser Konzentration tritt die Bandenabsorption neben der einseitigen auf. Die beiden ersten Zahlen grenzen die Absorptionsbande ein, die dritte gibt den Beginn der kontinuierlichen Absorption. In den Kolumnen unter den Bezeichnungen III—II und II—IV geben die drei hintereinander befindlichen Zahlen die Differenzen der respektiven Werte der vordern Kolumnen an.

[2]) Eine solche Hydrolyse in alkalischen kupferhaltigen Lösungen von Hydroxylverbindungen hat auch Grossmann (Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie Band **56,** 1031) mit Hilfe des Drehungsvermögens für Fehlingsche Lösung nachgewiesen. Bezüglich der Existenz des kolloidalen Kupferhydroxyds siehe C. Paal und W. Lenze, Ber. d. d. chem. Ges. **39,** 1545 (1906).

grössere ist[1]). Die dann eintretende Abnahme geht Hand in Hand mit der fortschreitenden Hydrolyse. Nun ist Natriumsalicylat für sich allein nicht luftempfindlich, wie der Vergleich der Kolumnen IV und V zeigt. Man sieht also, dass das Kupfer nur dann den Luftsauerstoff auf das Molekül der Salicylsäure überträgt, wenn es sich in molekularer Bindung mit demselben befindet, nicht aber, wenn beide als verschiedenartige Moleküle nur nebeneinander in Lösung existieren.

($d + 1$) Mandelsäure.

C_1, C_2, C_3 fallen wegen des mangelnden Lösungsvermögens der Mandelsäure für Kupfer weg.

$C_4 = 354{\cdot}8\,\mu\mu$	$357{\cdot}1\,\mu\mu$	(Mittel $356{\cdot}0\,\mu\mu$)
$C_5 = 343{\cdot}2$ „	$340{\cdot}8$ „	„ $342{\cdot}0$ „
$C_6 = 339{\cdot}4$ „		
$C_7 = 275{\cdot}5$ „	$275{\cdot}5$ „	

Der Wert von C_7 ist zwar grösser als derjenige für die aliphatischen Verbindungen, aber wesentlich kleiner als derjenige für Salicylsäure (369·0). Es ist dies wieder gerade wie das Verhalten der Kupferverbindungen der beiden Körper[2]) ein Beweis für die verstärkende Wirkung, die die Annäherung von Bathochromen innerhalb des Moleküls zur Folge hat.

Glykokoll.

Als Repräsentant der Aminosäuren wird zur vorläufigen Orientierung die einfachste derselben, das Glykokoll, untersucht. Das Lösungsvermögen desselben für Kupfer ist ein so geringes, dass nicht nur die Konzentrationen C_1, C_2, C_3 wie öfters nicht herstellbar sind, sondern auch sogar die Konzentrationen C_4 und C_5. Es bleibt also nur übrig C_6[3]) $= 293{\cdot}8\,\mu\mu$, $293{\cdot}0\,\mu\mu$, $294{\cdot}1$ (Mittel $293{\cdot}6\,\mu\mu$). $C_7 = 238{\cdot}5\,\mu\mu$,

---

[1]) Dass es sich in der Tat um eine Wirkung der Luft handelt, zeigt folgender Versuch. Eine Lösung von salicylsaurem Kupferoxydalkali von der Konzentration $^1/_8$ (siehe die erste Kolumne der obigen Tabelle) wurde einmal in ausgekochtem Wasser in einer vollständig gefüllten Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel 24 Stunden lang aufbewahrt; das andere Mal wurde dieselbe Lösung mit lufthaltigem Wasser bereitet und in einem nur lose verschlossenen Becherglase ebenso lange an der Luft stehen gelassen. Die erste Lösung ergab dann die Absorption $406{\cdot}7\,\mu\mu$, die zweite $424{\cdot}3\,\mu\mu$. Auch im ersten Falle hat eine gewisse Luftwirkung stattgefunden; aber sie ist beträchtlich kleiner als im zweiten. Nach drei Tagen ist die der Luft ausgesetzte Lösung dunkelbraun geworden, während die unter Luftabschluss aufbewahrte grün geblieben ist.

[2]) S. unten S. 69.

[3]) C_6 ist in der Weise hergestellt, dass 1 g-Atom Kupfer in 104·8 Litern enthalten ist, und dass auf 1 Atom Kupfer 42 Mole Glykokoll und 168 + 42 Moleküle Natronlauge insgesamt kommen. C_7 ist in entsprechender Weise bereitet, indem man Glykokoll ebenfalls als einbasische Säure behandelt.

238·5 $\mu\mu$. Die Tatsache, dass nur C_6 beständig ist, und dass sein Wert ausserdem sehr nahe an dem für H_2O als Hydroxylverbindung liegt (289 $\mu\mu$), zeigt, dass der Aminoessigsäure im Gegensatz zur Oxyessigsäure (Glykolsäure) wenigstens unter den hier stets benutzten Bedingungen eine spezifische Wirkung auf die Absorption nicht zukommt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Werte von C_7 liegen mit Ausnahme derjenigen für die beiden aromatischen Verbindungen, Salicylsäure und Mandelsäure, und die α-Oxybuttersäure etwa zwischen 235 $\mu\mu$ und 250 $\mu\mu$. Sie zeigen, dass auch die freien Hydroxylverbindungen gerade wie ihre komplexen Kupferderivate sich bezüglich der Lage ihrer Absorptionsgrenzen zwischen das Wasser (etwa 200 $\mu\mu$) und die Salicylsäure (369·0 μ) einordnen, und demonstrieren zugleich allgemein die Tatsache, dass die Kupferkomplexgegenüber den Hydroxyl-Verbindungen eine weit nach Rot hin vorgeschobene Absorption besitzen. Dass die Mandelsäure trotz des relativ hohen Absorptionswertes ihrer Alkaliverbindung (275·5 $\mu\mu$) sich bezüglich ihrer Kupferverbindung nicht wesentlich aus den aliphatischen Körpern heraushebt, liegt nach dem frühern daran, dass das Kupfer in der aliphatischen Seitenkette sitzt und deshalb schwächer von dem Benzolkern beeinflusst wird.

Die Regel, dass Vermehrung der Alkalis und der Hydroxylverbindung die Absorptionsgrenze nach dem Ultraviolett hinausschiebt, ist, wie erwähnt, dahin zu ergänzen, dass bei einer grossen Anzahl von Substanzen bei sehr starker Erhöhung des Gehaltes an diesen beiden Zusätzen (d. h. beim Übergang von der Konzentration C_5 zu C_6) eine weitere Abnahme nicht mehr stattfindet. Die Absorptionsgrenze bleibt vielmehr konstant[1]). Das ist der Fall bei nicht weniger als 11 Substanzen: Glykol, Glykolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure, Glycerinsäure, Weinsäure (Traubensäure), Rohrzucker, Quercit, Salicylsäure, Mandelsäure.

Wir können nunmehr die erhaltenen Werte für die verschiedenen Kupferverbindungen eingehender miteinander vergleichen. Wir unterscheiden dabei die Absorptionsänderungen, die uns in homologen Reihen entgegentreten, diejenigen, die bei konstantem Kohlenstoffgehalt durch

---

[1]) Die abnorme Absorptionsvermehrung bei den stark reduzierenden Zuckern braucht hier nicht in Betracht gezogen zu werden. Sie ist ja nach dem frühern überhaupt eine Erscheinung für sich, bei der nicht die hier immer betrachteten Komplexverbindungen als solche eine Rolle spielen.

Änderung der Oxydationsstufe verursacht werden und diejenigen, welche als Folge von Isomerie und Polymerie erscheinen. Der Begriff der Homologie ist hier in erweitertem Sinne gebraucht; als homologe Reihe betrachten wir auch diejenige der Polyalkohole vom Glykol bis zum Mannit und ähnliche Reihen, deren Glieder sich durch die Gruppe *CHOH* voneinander unterscheiden. An die Erscheinungen der Isomerie und Polymerie reihen sich die ihnen ähnlichen äussern und innern Kondensationen an, welche von den Monosacchariden, resp. ihren Alkoholen zu den Disacchariden, resp. hydroaromatischen Körpern führen. Dazu tritt noch der öfters erwähnte Vergleich zwischen Mandel- und Salicylsäure. Das so gewonnene Material soll dabei nach den S. 13 ff. entwickelten Gesichtspunkten behandelt werden.

Homologe Reihen mit der Differenz CH_2.

	C_4	C_5	C_6
Glykolsäure[1]	339·1 $\mu\mu$	321·1 $\mu\mu$	321·1 $\mu\mu$
$(d+l)$ Milchsäure (Methylglykolsäure)	344·0 „	328·3 „	328·3 „
$(d+l)$ α-Oxybuttersäure (Äthylglykolsäure)	355·7 „	339·2 „	341·5 „
$(d+l)$ Mandelsäure (Phenylglykolsäure)	356·0 „	342·0 „	339·4 „

Die Absorptionsvermehrung in der homologen Reihe[2]) zeigt sich deutlich. Dass Phenyl nicht stärker wirkt als Äthyl, liegt an der räumlichen Entfernung des Phenyls von der Hydroxyl- und Carboxylgruppe[3]).

Homologe Reihen mit der Differenz *CHOH*.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Glykol	—	—	—	340·2 $\mu\mu$	321·2 $\mu\mu$	320·2 $\mu\mu$
Glycerin	414·7 $\mu\mu$	391·2 $\mu\mu$	364·3 $\mu\mu$	364·5 „	356·9 „	322·6 „
i-Erythrit	433·2 „	408·1 „	382·2 „	369·1 „	369 9 „	333·5 „
Adonit	429·6 „	407·3 „	387·8 „	355·2 „	352·6 „	339·0 „
d-Mannit	432·9 „	406·0 „	389·2 „	356·5 „	356·5 „	339·9 „
Glykolsäure				339·1 $\mu\mu$	321·1 $\mu\mu$	321·1 $\mu\mu$
$(d+l)$ Glycerinsäure				355·8 „	344·2 „	344·2 „
d-Weinsäure			342·7 $\mu\mu$			
⋮			⋮			
Schleimsäure			373·2 „			

Vergleichbare Mengen der Hydroxylverbindungen sind für diesen Fall eigentlich solche, welche die gleiche Menge an *OH*-Gruppen enthalten[4]), nicht aber molekulare Mengen im gewöhnlichen Sinne.

---

[1]) Konstitutionell inaktiv.

[2]) Siehe S. 14.

[3]) Siehe S. 14.

[4]) Siehe S. 16.

Wenden wir trotzdem molekulare Verhältnisse an, so ist also die angewandte Quantität der höhern Glieder der Reihe eine relativ zu grosse. Nun wissen wir aber nach den Erfahrungen über den Einfluss der Menge der einzelnen Hydroxylverbindungen, dass deren Vermehrung die Absorptionsgrenze nach den kleinern Wellen hin zurückschiebt. Wenn also in den oben aufgeschriebenen Reihen die höhern Glieder die weiter nach Rot vorgeschobene Absorptionsgrenze zeigen, wie das Körper mit einer grössern Anzahl Hydroxylgruppen sollen[1]), so wird dies für die Lösungen im richtigen Molekularverhältnis erst recht der Fall sein. Eine Zunahme, resp. Erreichung eines obern Grenzwertes ist in der Tat in jeder der aufgeschriebenen Vertikalreihen vorhanden bis auf die Reihen C_4 und C_5 in der Serie der Polyalkohole. Hier spielen vielleicht ausser dem Umstande, dass die höhern Reihenglieder in relativ zu grosser, absorptionsschwächender Menge vorhanden sind, sterische Gründe mit, da die einzelnen Reihenglieder nicht einfach als Homologe anzusehen sind, sondern sich auch in konfigurativer Hinsicht in schwer zu übersehender Weise voneinander unterscheiden. In der Tat aber üben sterische Verschiedenheiten einen Einfluss auf die Absorption aus[2]). Die stärkere Differenz zwischen Weinsäure und Schleimsäure gegenüber derjenigen zwischen Glykolsäure und Glycerinsäure entspricht der Tatsache, dass im ersten Falle zweimal die Gruppe *CHOH* eingetreten ist, im zweiten nur einmal.

Änderung der Oxydationsstufe bei konstantem Kohlenstoffgehalt.

Ersatz von $>CH$ durch $>C{-}OH$.

$>C{-}CH_2OH$ tritt an Stelle von $>C{-}CH_3$.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
$(d+l)$ Milchsäure				344·0 $\mu\mu$	328·3 $\mu\mu$	328·3 $\mu\mu$
$(d+l)$ Glycerinsäure				355·8 „	344·2 „	344·2 „

Die Einführung eines neuen Hydroxyls bedingt begreiflicherweise eine grössere Anhäufung des Kupfers in den Einzelmolekülen und damit eine Erhöhung der Absorption.

---

[1]) Zum Teil mag die Absorptionsvermehrung hier übrigens einfach auf die Verlängerung der Kohlenstoffkette zurückzuführen sein, die als solche bathochrom wirkt. Dem würde entsprechen, dass bei C_6 keine Ausgleichung der Unterschiede eintritt. Wären nämlich die Kohlenstoffskelette in chromophorer Hinsicht gleichwertig, so sollte dies wohl der Fall sein (siehe S. 19).

[2]) Siehe unten S. 67.

$>C-CH(OH)-C<$ tritt an Stelle von $>C-CH_2-C<$.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
l-Äpfelsäure [1])				342·3 $\mu\mu$	321 $\mu\mu$	321 $\mu\mu$
d-Weinsäure				355·8 „	341·1 „	339·3 „
Quercit	426·5 $\mu\mu$	410·9 $\mu\mu$	383·5 $\mu\mu$	355·3 „	344·1 „	342·5 „
i-Inosit	439·4 „	419·9 „	398·4 „	382·6 „	374·2 „	342·3 „

Die Hydroxylgruppe macht sich in demselben Sinne geltend wie oben. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Werte für Inosit und Quercit bei der höchsten Alkali- und Alkoholkonzentration. Da hier das Kupfer in möglichst starker Weise verteilt ist, so haben wir voraussichtlich in jedem Molekül nur ein Atom Kupfer, und die Vermehrung der Hydroxylgruppen hat keinen Einfluss mehr auf die Absorption. Die chromophore Wirkung des Restes des Quercits und des Inosits an sich ist aber, wie die Übereinstimmung der Absorptionen der freien Hydroxylverbindungen zeigt, wesentlich die gleiche (243·5 $\mu\mu$, resp. 238·4 $\mu\mu$), und so ergibt die Superposition von deren Wirkung mit derjenigen des einzelnen $Cu<$-Restes die gleiche Absorption [2]).

Ersatz von $-CH_3$ durch $-COOH$.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
$(d+l)$ α-Oxybuttersäure				355·7 $\mu\mu$	339·2 $\mu\mu$	341·5 $\mu\mu$
l-Äpfelsäure				342·3 „	321 „	321 „

Die Erniedrigung der Absorption ist wohl so zu erklären, dass das neu eintretende Carboxyl dem Hydroxyl Kupfer entzieht, und dass das an *COOH* gebundene Kupfer schwächer absorbiert als das an alkoholische *OH*-Gruppen gebundene [3]).

Ersatz von $>C<{H \atop OH}$ durch $C=O$.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
d-Mannit		406·0 $\mu\mu$	389·2 $\mu\mu$	356·5 $\mu\mu$	356·5 $\mu\mu$	339·9 $\mu\mu$
d-Fruktose		372·9 „	356·4 „	361·8 „	340·7 „	361·1 „

Die Werte für C_6 zählen nicht mit, da sie ja für Fruktose völlig irregulär und abnorm hoch sind. Der Wert von C_4 für Fruktose ist

[1]) *l*-Äpfelsäure ist aus Symmetriegründen unter Umständen, wo keine neuen Asymmetrien eintreten, bis auf die Vorzeichenänderung mit der *d*-Äpfelsäure gleichwertig. Also kann in bezug auf die Absorption ihrer Kupferverbindung im natürlichen (innerlich symmetrischen) Licht die *l*-Äpfelsäure einfach durch ihr Spiegelbildisomeres ersetzt werden. Dann kann aber der Übergang von der *l*-, resp. *d*-Äpfelsäure zur Weinsäure einfach als Substitution eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl ohne jede weitere sterische Änderung dargestellt werden.

[2]) Siehe S. 19.

[3]) Siehe unten S. 65

voraussichtlich ebenfalls zu hoch, da bei dieser Konzentration unmittelbar nach Beendigung der Exposition schon Abscheidung von Cu_2O eintritt[1]). Im übrigen zeigt sich stets eine Abnahme vom Mannit zur Fruktose. Diese erscheint verständlich, wenn man bedenkt, dass eine wirksame Hydroxylgruppe durch die Ketogruppe ersetzt wird, die ihrerseits mit Kupfer nicht in Reaktion tritt. Alkohol und Zucker sind auch in sterischer Beziehung genau vergleichbar, da die genaue Konfigurationsformel der *d*-Fruktose aus derjenigen des *d*-Mannits dadurch abzuleiten ist, dass an Stelle einer $CH(OH)$-Gruppe $C=O$ tritt.

Ersatz von $-CH_2OH$ durch $-COOH$.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Glykol				340·2 $\mu\mu$	321·2 $\mu\mu$	320·2 $\mu\mu$
Glykolsäure				339·1 „	321·1 „	321·1 „
Glycerin	414·7 $\mu\mu$	391·2 $\mu\mu$	364·3 $\mu\mu$	364·5 „	356·9 „	322·6 „
$(d+l)$ Glycerinsäure	402·0 „	395·3 „	365·8 „	355·8 „	344·2 „	344·2 „
i-Erythrit	433·2 „	408·1 „	382·2 „	369·1 „	369·9 „	333·5 „
d-Weinsäure	381·4 „	371·1 „	342·7 „	355·8 „	341·1 „	339·3 „
d-Mannit			389·2 „			
Schleimsäure			373·2 „			

Abgesehen von den Werten C_6, die wegen der starken Tendenz zur Abscheidung von Kupferoxydul stets etwas verdächtig sind, zeigt sich, dass innerhalb der Versuchsfehler beim Übergang vom Alkohol zur Säure immer eine Konstanz oder Vermehrung der Absorption statthat. Das stimmt damit überein, dass zwar auch Carboxylgruppen das Kupfer in nichtionisierter Form enthalten können[2]), dass aber die Hydroxylgruppe bei solchen Prozessen die vorherrschende Rolle spielt. Nach Roszkowski[3]) sind für die Bildung alkalischer Kupferlösungen die Hydroxylgruppen eine notwendige Bedingung, während, wie das Beispiel der Polyalkohole zeigt, die *COOH*-Gruppe wohl auch fehlen kann. Konstanz herrscht beim Übergang vom Glykol zur Glykolsäure. Beim Glykol ist offenbar wegen seines geringen Molekulargewichts und seiner einfachen Konstitution bereits auch bei verhältnismässig geringem Alkali- oder Glykolgehalt die völlige Verteilung des Kupfers erreicht, in der Art, dass in jedem Molekül nur ein Atom Kupfer enthalten ist. Das hat einerseits zur Folge, dass die Vermehrung der Zusätze, der Übergang von C_5 zu C_6, keine weitere Verminderung der Absorption mehr bedingt[4]). Eine andere Konsequenz aber ist, dass der Übergang

[1]) Siehe S. 53.
[2]) Kahlenberg, a. a. O. S. 590.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 6 (1897).
[4]) Siehe S. 40.

vom Alkohol zur Säure im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den höherwertigen Alkoholen ebenfalls kein Hinabgehen unter den bei Glykol schon erreichten Minimalwert mehr nach sich zieht. Bei den vier- und sechswertigen Alkoholen entsprechen angesichts der grössern Komplikation der sterischen Konfiguration Alkohol und Säure in konfigurativer Beziehung nicht mehr genau einander. Dass aber die beobachtete Verminderung nicht auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist, wird wenigstens wahrscheinlich durch die Tatsache, dass sie sich auch beim Glycerin zeigt, wo Alkohol und Säure sich auch in sterischer Hinsicht entsprechen. Ferner ist in dem Falle des *i*-Erythrits und des *d*-Mannits die sterische Änderung gerade die umgekehrte. Beim Übergang von *i*-Erythrit zu *d*-Weinsäure kommt man von einer symmetrischen, innerlich inaktiven Verbindung zu einer mehr unsymmetrischen, aktiven, bei demjenigen vom *d*-Mannit zur Schleimsäure umgekehrt von der unsymmetrischen, aktiven Verbindung zur symmetrischen, inaktiven. Da also die sterische Änderung in beiden Fällen nach entgegengesetzter Richtung weist, so ist es auch aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich, dass die übereinstimmende Verminderung der Absorption durch sterische Einflüsse hervorgerufen ist.

Isomerien.

Strukturisomerie.

	C_2	C_3	C_4	C_5
d-Glukose	418·4 $\mu\mu$	390·2 $\mu\mu$	362·1 $\mu\mu$	343·4 $\mu\mu$
d-Fruktose	372·9 „	356·4 „	361·8 „	340·7 „

Aldose und Ketose unterscheiden sich derart, dass die erstere die stärkere Absorption besitzt. Es handelt sich hierbei um eine reine Strukturisomerie; der Übergang von der ersten Verbindung zur zweiten vollzieht sich einfach dadurch, dass der doppelt gebundene Sauerstoff am ersten Kohlenstoffatom gegen die Gruppen H und OH am zweiten Kohlenstoffatom ausgetauscht wird. Die sterische Konfiguration des Restes bleibt dabei unverändert. Als Grund für die Verminderung der Absorption ist wohl anzunehmen, dass die fünf wirksamen Hydroxylgruppen beim Übergang zur Ketose durch die unwirksame Ketogruppe getrennt werden, so dass also nach dem Satz über die Verstärkung der Bathochrome durch Annäherung hier eine Verminderung der Absorption auftreten muss. Bei C_5 tritt aus ähnlichen Gründen wie bei Quercit und Inosit[1]) eine Ausgleichung der Unterschiede ein.

---

[1]) Siehe S. 64.

Stereoisomerie.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
d-Weinsäure	381·4 $\mu\mu$	371·1 $\mu\mu$	342·7 $\mu\mu$	355·8 $\mu\mu$	341·1 $\mu\mu$	339·3 $\mu\mu$
Traubensäure [(*d* + *l*) Weinsäure]	381·0 „	370·3 „	344·4 „	355·1 „	344·4 „	339·1 „
d-Glukose		418 4 „	390·2 „	362·1 „	343·4 „	356·0 „
d-Galaktose		399·4 „	381·5 „	362·2 „	343·4 „	353·0 „

Zwischen *d*-Weinsäure und Traubensäure, also einer aktiven Form und der entsprechenden Razemverbindung, zeigt sich kein merklicher Unterschied[1]). Bei den beiden Zuckern, die einander in konfigurativer Hinsicht ferner stehen, da sie keine Spiegelbildisomeren voneinander sind, treten indes doch solche Unterschiede auf. Immerhin verschwinden sie bei höhern Konzentrationen der Zusätze (C_4, C_5, C_6). Diese Beziehungen werden bei genauerer Betrachtung der Konfigurationsformeln der *d*-Glukose:

$$\left(\begin{array}{c} \quad\;\; OH\;\; H\;\; OH\;\; OH \\ COH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2OH \\ \quad\;\; H\;\; OH\;\; H\;\; H \end{array}\right)$$

und der *d*-Galaktose:

$$\left(\begin{array}{c} \quad\;\; OH\;\; H\;\; H\;\; OH \\ COH-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2OH \\ \quad\;\; H\;\; OH\;\; OH\;\; H \end{array}\right)$$

verständlich. Bei dem ersten Körper befinden sich von den vier festgelegten Hydroxylgruppen drei auf derselben Seite des Moleküls, und nur eine derselben steht isoliert. Bei der andern Substanz verteilen sie sich zu je zwei auf beiden Seiten der Kohlenstoffkette[2]). Es ist

[1]) In der Tat besteht wohl ein solcher Unterschied; nur ist die Methode nicht fein genug, um ihn nachzuweisen. Für die Existenz von Differenzen spricht nämlich die bei früherer Gelegenheit [Byk, Diese Zeitschr. **49**, 685 (1904)] hervorgehobene Nuancenverschiedenheit der sichtbaren Färbung von traubensaurem und *d*-weinsaurem Kupferoxydalkali.

[2]) Es fragt sich, ob man berechtigt ist, die gegenseitigen Stellungsverhältnisse der Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome aus der Projektionsformel auf die Raumformel, an deren Stelle sie tritt, zu übertragen. Wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, ist dafür Bedingung, dass die sechs Kohlenstoffatome des molekularen Gerüstes sich wenigstens angenähert in einer Ebene befinden. Ob das der Fall ist, kann man beim gegenwärtigen Stande der Stereochemie mit Sicherheit nicht aussagen; die van 't Hoffsche Hypothese spricht nicht dafür und nicht dagegen. Aber jedenfalls stellt die Gruppierung der sechs Atome in einer Ebene als Durchgangslage zwischen anderweitigen Anordnungen einen bei etwaigen Oscillationen besonders begünstigten Fall vor. Die bekanntlich in solchen Fällen be-

klar, dass im ersten Fall im allgemeinen eine grössere Zusammendrängung der Hydroxyle, resp. des Kupfers eintreten wird, wodurch sich dann die höhere Absorption der Glukose erklärt. Die Ausgleichung der Unterschiede bei höhern Konzentrationen der Zusätze ist wieder auf die Zersplitterung des Kupfers zurückzuführen, die wie stets die Bedeutung von Menge und Gruppierung der Hydroxylgruppen beeinträchtigt. Trotz ihrer verhältnismässig geringen Absorption gegenüber der *d*-Glukose bleibt die *d*-Galaktose in dieser Beziehung der *d*-Fruktose doch überlegen. Man sieht, dass der strukturchemische Unterschied zwischen Aldose und Ketose einen stärkern Einfluss hat als der feinere konfigurative. Bei C_4 und C_5 verschwindet wieder der Unterschied zwischen den beiden Körpern (*d*-Fruktose und *d*-Galaktose). Die ganzen Beziehungen der drei genannten Monosaccharide bilden eine Illustration dafür, wie sich die aufgestellten Grundsätze auch bei sehr delikaten Konstitutions- und Konfigurationsverschiedenheiten anwenden lassen. Die Unterschiede der Absorption der Kupferverbindungen von Galaktose und Glukose stellen übrigens „Farbunterschiede“ stereomerer Verbindungen dar, wenn diese freilich auch im Ultraviolett liegen, und verdienen als solche angemerkt zu werden, weil nicht allzuviel Fälle dieser Art bekannt sind. Auf eine solche Farbverschiedenheit im sichtbaren Gebiet für traubensaures und *d*-weinsaures Kupferoxydalkali war früher vom Verfasser aufmerksam gemacht worden[1]).

Kondensationen.

Inversion.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Rohrzucker	—	399·9 $\mu\mu$	371·0 $\mu\mu$	—	356·4 $\mu\mu$	—
Rohrinvertzucker	—	370·9 „	354·8 „	—	342·8 „	—
Milchzucker	—	372·1 „	357·1 „	—	338·1 „	—
Milchinvertzucker	—	370·5 „	371·1 „	—	343·3 „	—

stehende Tendenz zum Ringschluss beweist, dass wenigstens zeitweise eine derartige Gruppierung innerhalb des Moleküls vorkommt. Die Frage ist vom rein organischen Standpunkte aus in einer Kontroverse zwischen Krafft, Petrenko-Kritschenko und Prager erörtert worden [siehe hierzu Petrenko-Kritschenko, Lieb. Ann. **342**, 51 (1905)]. Angesichts der Bestätigung der vorgetragenen Grundanschauung in vielen Fällen zweifellos festgelegter Konstitutionsverhältnisse kann man vielleicht umgekehrt sagen, dass das Verhalten von *d*-Galaktose und *d*-Glukose in bezug auf ihre Absorption dafür spricht, dass in der Tat die durch die Projektionsformeln ausgedrückten Lageverhältnisse der Hydroxyle auch in der Raumformel vorhanden sind, mit andern Worten, dass die sechs Kohlenstoffatome wesentlich in einer Ebene liegen. Dies Verfahren erscheint um so mehr berechtigt, als nach Witt und Schütze (a. a. O. S. 118) die Untersuchung der Absorption ein Mittel bietet, um die tatsächliche Entfernung der Atome voneinander festzustellen.

[1]) a. a. O. S. 685.

Hieraus sieht man zunächst nur, dass ein starker Einfluss der Inversion vorhanden ist. Die Bedeutung des Vorzeichens aber lässt sich bei der komplizierten und teilweise unbekannten Konfiguration der Disaccharide nicht überblicken.

Ringschluss.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
d-Mannit	432·9 $\mu\mu$	406·0 $\mu\mu$	389·2 $\mu\mu$	356·5 $\mu\mu$	356·5 $\mu\mu$	339·9 $\mu\mu$
i-Inosit	439·4 „	419·9 „	398·4 „	382·6 „	374·2 „	342·3 „

Der Ringschluss bedingt eine Vermehrung der Absorption. Diese ist offenbar darauf zurückzuführen, dass dabei eine grössere räumliche Annäherung der einzelnen Kupferatome innerhalb eines und desselben Moleküls stattfindet. Eine spezifische Absorptionswirkung des ganzen hydroaromatischen Moleküls im Gegensatz zum aliphatischen braucht man nicht anzunehmen; denn von den freien Hydroxylverbindungen ist sogar der Mannit die stärker absorbierende: C_7 (für Mannit) = 244·8 $\mu\mu$; C_7 (für Inosit) = 238·4 $\mu\mu$. Bei C_6 zeigt sich der bekannte nivellierende Einfluss der hohen Konzentration der Zusätze.

Endlich sind noch Mandel- und Salicylsäure miteinander zu vergleichen, die neben dem Benzolkern dieselben sauerstoffhaltigen Gruppen (Carboxyl und Hydroxyl) enthalten, aber in verschiedenartiger Stellung zum Kern.

	C_4	C_5	C_6
$(d+l)$ Mandelsäure	356·0 $\mu\mu$	342·0 $\mu\mu$	339·4 $\mu\mu$
Salicylsäure	451·8 „	424·1 „	418·5 „

Man sieht, wie ausserordentlich viel stärker die Absorption bei allen Konzentrationen bei der Salicylsäure ist. Der Grund ist, wie öfters erwähnt, die Annäherung der beiden Gruppen an den Benzolkern.

Wir stellen das Material noch einmal unter den auf S. 13 ff. entwickelten Gesichtspunkten zusammen.

Es tritt Absorptionsverstärkung ein:

a. durch Wechselwirkung von mehrern bathochromen *Cu*-Atomen untereinander.

α. Bei Vermehrung ihrer Anzahl im Molekül; beim Fortschreiten in der Reihe:

1. Glykol—Glycerin—*i*-Erythrit—Adonit—*d*-Mannit (Einführung der Gruppe *CHOH*).
2. Glykolsäure— $(d+l)$ Glycerinsäure (Einführung der Gruppe *CHOH*).
3. *d*-Weinsäure—Schleimsäure (Einführung der Gruppe *CHOH*).
4. $(d+l)$ Milchsäure— $(d+l)$ Glycerinsäure (Ersatz von $\equiv CH$ durch $\equiv C—OH$).

5. *l*-Äpfelsäure—*d*-Weinsäure (Ersatz von $\equiv CH$ durch $\equiv C-OH$).
6. Quercit—*i*-Inosit (Ersatz von $\equiv CH$ durch $\equiv C-OH$).
7. *d*-Fruktose—*d*-Mannit $\left(\text{Ersatz von } =C=O \text{ durch } =C<^{H}_{OH}\right)$.

β. Bei Annäherung derselben, aber konstanter Anzahl im Molekül; beim Fortschreiten in der Reihe:

8. *d*-Fruktose—*d*-Glukose (Strukturisomerie).
9. *d*-Galaktose—*d*-Glukose (Stereoisomerie).
10. *d*-Mannit—*i*-Inosit (Ringschluss).

b. Durch Wechselwirkung des bathochromen Kupfers mit einem anderweitigen organischen Bathochrom.

α. bei Vermehrung der Zahl der Bathochrome; beim Fortschreiten in der Reihe:

11. Glykolsäure— $(d+l)$ Milchsäure— $(d+l)$ α-Oxybuttersäure— $(d+l)$ Mandelsäure (Einführung von CH_3, resp. C_6H_5).

β. Bei Annäherung derselben, aber konstanter Art und Menge; beim Fortschreiten in der Reihe:

12. $(d+l)$ Mandelsäure—Salicylsäure (Annäherung von *OH*-Gruppen an den Benzolkern).

Es tritt bei höherer Konzentration der Zusätze beim Kupfersulfat Ausgleichung der Unterschiede ein, die nur von Menge und Stellung der Hydroxyle herrühren[1]). Beobachtete Fälle:

1. Quercit—*i*-Inosit,
2. *d*-Fruktose—*d*-Galaktose—*d*-Glukose,
3. *d*-Mannit—*i*-Inosit.

Dazu kommen die Beobachtungen über Wirkungen der Inversion bei Rohr- und Milchzucker und die Erfahrungen, die die Überlegenheit der alkoholischen über die carboxylische Hydroxylgruppe in absorptiver Hinsicht beweisen. Diese zeigt sich in den Substanzpaaren:

1. Glycerin—$(d+l)$Glycerinsäure,
2. *i*-Erythrit—*d*-Weinsäure,
3. *d*-Mannit—Schleimsäure.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, einen Einblick in die Gesetzmässigkeiten der Färbungen bei den in dieser Beziehung so mannigfaltigen komplexen Metallverbindungen zu gewinnen. Dabei wird als Ausgangspunkt die Bemerkung benutzt, dass die besondern, hier auftretenden Schwierig-

[1]) Siehe S. 19.

keiten darauf beruhen, dass sich vielfach die atomistische Eigenfarbe des Metalles mit der durch die Bindungsweise hervorgerufenen verquickt. Um den Anschluss an die wohlausgebaute organische Farbchemie zu gewinnen, sollen zunächst nicht die typischen anorganischen Komplexverbindungen mit ihrer besondern, nach Werner so stark von derjenigen der organischen abweichenden Konstitution in Betracht gezogen werden. Vielmehr mögen als Materialien Substanzen dienen, welche im Molekül nur ein einziges Metall in Bindung durch Hauptvalenzen und im übrigen nur Organogene (C, H, O, N) in bekannter Gruppierung enthalten. Um bei solchen, wenn das überhaupt möglich ist, die atomistische Färbung des Metalles von der Bindungsfärbung zu trennen, bemerken wir, dass nach Schütze die gefärbten organischen Körper solche sind, bei denen durch Beschwerung des Moleküls mit farbvertiefenden Gruppen die Färbung aus dem Ultraviolett in das sichtbare Gebiet hineingerückt ist. Da also das Ultraviolett und das violette Ende des sichtbaren Spektrums hauptsächlich das Gebiet der Bindungsfarbe ist, müssen wir Metalle benutzen, die ihre atomistische Absorption, wie sie sich annähernd in der Ionenfarbe darstellt, im roten Spektralgebiete besitzen. Ein solches Element ist das Kupfer. Als komplexe organische Kupferverbindung wählen wir Hydroxylkörper, bei denen der Wasserstoff durch Kupfer substituiert ist.

Die Komplexverbindungen besitzen, wie sich herausstellt, im Ultraviolett eine einseitige Absorption, die vielfach um mehr als 100 $\mu\mu$ weiter nach der Seite der langen Wellen reicht als die der betreffenden Hydroxylverbindung oder auch des Kupferions. Die ganze Erscheinung stellt sich so dar, dass die Absorptionsgrenze der Kupferverbindung sich um etwa diesen Betrag vor derjenigen des Hydroxylkörpers vorherschiebt und somit das Kupfer bei seiner Substitution sich wie eine bathochrome Gruppe, wie ein schweres Alkyl verhält. Bei aromatischen Verbindungen, wo schon der Hydroxylkörper selbst sehr stark absorbiert, reicht die Absorption der Kupferverbindung bis ins sichtbare Gebiet. Hierbei schlägt die gewöhnliche blaue Farbe der Fehlingschen Lösung und der übrigen aliphatischen Kupferverbindungen durch Superposition von Gelb in Grün um. Anderseits lässt sich auch das Kupferion bezüglich seiner schwachen Absorption im Ultraviolett als Substitutionsprodukt des ausserordentlich schwach absorbierenden Wasserstoffions auffassen.

Für die Anwendung dieser Anschauungen auf verschiedene Kupferverbindungen unter Ausschaltung der zugrunde liegenden Hydroxylkörper wird der Erfahrungssatz der Farbchemie zugrunde gelegt, dass

Anhäufung und Annäherung bathochromer Gruppen im Molekül die Absorption verstärkt. Dabei werden zugleich einige neue unabhängige Kriterien zur Prüfung der gemachten Voraussetzungen gewonnen. Der genannte Satz erscheint in viererlei Form. Es kann sich entweder um Neueinführung eines Kupferatoms oder eines gewöhnlichen organischen Bathochroms neben einem bereits vorhandenen Kupferatom handeln; es kann aber auch zweitens von einer blossen Annäherung bereits vorhandener Bathochrome die Rede sein, wobei wieder die Wechselwirkung von Kupferatomen untereinander oder auch des Kupfers mit einem organischen Radikal in Betracht zu ziehen ist. Als Beispiele[1]) dieser vier Typen seien angeführt: die vergleichende Betrachtung der Übergänge von Quercit zu Inosit (Neueinführung von Cuproxyl), Glykolsäure zu $(d+l)$ Milchsäure (Neueinführung von Methyl), *d*-Fruktose zu *d*-Galaktose und *d*-Glukose (strukturchemische und konfigurative Annäherung von Cuproxylen), $(d+l)$ Mandelsäure zu Salicylsäure (Annäherung des Benzolkerns und von Cuproxylen). Am interessantesten ist dabei der Fall der drei Zucker, weil sich hier zeigt, welche Feinheiten der Konstitution die gegebene Anschauung widerzuspiegeln vermag.

Eine Beobachtung über Farbänderungen des chinasauren Alkalis durch weitern Zusatz von chinasaurem Natrium gibt die Möglichkeit der Prüfung des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung der Bathochrome auch bei einer einzelnen Hydroxylverbindung. Vermehrung des Hydroxylkörpers[2]) bei im übrigen festen Bedingungen (konstanter Gehalt an Kupfer und freiem Alkali) vermindert ganz allgemein die Absorption. Diese Tatsache erklärt sich zwanglos durch die verteilende Wirkung der Hydroxylverbindung, die nach dem Massenwirkungsgesetz der Anhäufung mehrere Kupferatome im gleichen Molekül entgegenarbeitet. Man folgert hieraus, dass bei konstitutionell ähnlichen Körpern, die sich nur durch die Zahl und Stellung der *OH*-Gruppen voneinander unterscheiden, die vorher geschilderten Unterschiede sich mit wachsendem Gehalt an der Hydroxylverbindung (bei konstantem Kupfergehalt) ausgleichen müssen. Denn die beschriebenen Einflüsse ruhen alle auf der Voraussetzung, dass sich mindestens in einigen Molekülen mehrere Kupferatome anhäufen. Ist das aber nicht mehr der Fall, so addiert sich einfach die bathochrome Wirkung der einzelnen Kupferatome zu der Eigenabsorption des in beiden Fällen übereinstimmenden Kohlen-

---

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung der untersuchten Fälle siehe S. 69.

[2]) Vermehrung des freien Alkalis wirkt ebenso; dabei können wir mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zwar die Möglichkeit der Erscheinung, nicht aber ihr Vorzeichen übersehen.

stoffskeletts. So verschwinden in der Tat z. B. bei höherer Konzentration die Unterschiede zwischen Quercit und Inosit, von denen der letztere wegen seiner grössern Zahl von Hydroxylen zunächst die stärkere Absorption hat.

Es werden somit in einer grössern Anzahl von Einzelfällen im ganzen sieben verschiedene Methoden zur Prüfung der bathochromen Wirkung des Kupfers verwandt: 1. der Vergleich der Absorptionen der Wasserstoffverbindungen mit denen der entsprechenden Kupferderivate, 2. bis 5. die Benutzung des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung der Bathochrome in vier verschiedenen Formen (Anhäufung und Annäherung sowohl der Kupferatome untereinander wie unter Mitwirkung organischer Gruppen), 6. Untersuchung der Farbänderung bei Änderung des Mengenverhältnisses von Kupfer und Hydroxylverbindung (Anwendung des Massenwirkungsgesetzes), 7. die Verfolgung des Verschwindens der Absorptionsunterschiede von Körpern mit ähnlichem Kohlenstoffskelett bei höherer Alkoholkonzentration.

Als Versuchsmaterialien dienten dreissig Substanzen, aliphatische, hydroaromatische und aromatische, Alkohole, Ketonalkohole und Oxysäuren, eine Aminosäure (Glykokoll), das Wasserstoffion und als niedrigster Alkohol das Wasser. Die Aufnahme der Absorptionsspektren geschah photographisch in einem Quarzspektrographen. Die Beleuchtung erfolgte mit parallelem Licht, das bedeutend bessere Aufnahmen gab als konvergentes. Statt wie üblich die Intensität der Lichtquelle durch die elektrischen Bedingungen zu definieren, wurde die Beleuchtungsstärke in der photographischen Kassette durch ein bestimmtes Emissionsspektrum (Eisen) und die Absorptionsgrenze für eine Normalsubstanz (10%ige $CuSO_4$-Lösung in 1 cm Schichtdicke) festgelegt. Dies Verfahren bietet den Vorteil, dass es die Einhaltung der Fehlergrenzen, sowie die Reproduzierbarkeit der Resultate besser gewährleistet.

Die Konzentration des Kupfers wurde für die hauptsächlich benutzten Lösungen so bemessen, dass dasselbe in einer entsprechenden Kupfersulfatlösung bereits völlig dissociiert ist. Die Grenze der merklich vollständigen Dissociation des Kupfersulfats wurde durch eine optische Methode bestimmt, indem die Verdünnung festgestellt wurde, bei der verschiedene anorganische, in verdünnter Lösung ionisierte Kupfersalze gleich stark absorbieren. Dies Verfahren hat vor der Benutzung des Leitvermögens den Vorzug, dass man sicher ist bei einer Konzentration zu arbeiten, bei welcher die Dissociation gerade in dem Sinne praktisch

vollständig ist, auf den es hier allein ankommt. Ausserdem wurden zu Vergleichszwecken zwei höhere Kupferkonzentrationen verwandt. Die Variationen der Menge des freien Alkalis und der Hydroxylverbindung wurden so bemessen, dass die dabei auftretenden Verschiebungen sich bequem verfolgen liessen.

Folgende Nebenresultate wurden erhalten. Lösungen von salicylsaurem Kupferoxydalkali zerfallen hydrolytisch bei grösserer Verdünnung, wie aus der wachsenden Übereinstimmung der Absorptionen dieser Lösungen mit denen des salicylsauren Alkalis geschlossen werden kann. Gleichzeitig aber büssen sie auch bei der Verdünnung ihre durch zeitliche Veränderung des Absorptionsspektrums nachweisbare Luftempfindlichkeit ein, die also an die Übertragung von Sauerstoff durch das Kupfer gebunden ist. Sie kann demnach nur erfolgen, wenn sich Kupfer und Salicylsäure in der gleichen Molekel befinden. Einige merkwürdige sichtbare Farbänderungen des chinasauren Kupferoxydalkalis werden untersucht. Die Versuche an anorganischen Kupfersalzen illustrieren für das Ultraviolett den Satz von der unabhängigen Absorption der Ionen. Eine aus Messungen im sichtbaren Gebiet geschöpfte Vermutung von E. Müller, dass $CuCl_2$ und $CuBr_2$ im Ultraviolett erst bei niedrigerer Konzentration als im langwelligen Teile des Spektrums merklich die reine Ionenabsorption erreichen, wird durch eben diese Versuche bestätigt.

Somit ist, wie eingangs gefordert, die Gültigkeit der Gesetze der organischen Farbchemie, insbesondere des Satzes von der gegenseitigen Verstärkung der Bathochrome, für das Radikal $Cu<^{O}_{O}$ bei einer grössern Anzahl von Verbindungen nachgewiesen. Es wird beabsichtigt, die Untersuchung nach einigen Richtungen hin fortzuführen. Zunächst sollen eine grössere Anzahl aromatischer Verbindungen wie die Gallussäure geprüft werden, die wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung besondere Vorsichtsmassregeln erheischen. Ausserdem soll die Anschauungsweise auf andere Metalle ausgedehnt werden. Einige vorläufige Versuche ergaben, dass das Beryllium, trotzdem es, wie aus Drehungsversuchen hervorgeht[1]), zweifellos komplexe Verbindungen bildet, doch keine Erhöhung der Absorption alkalischer Weinsäurelösungen herbeiführt. Dies erscheint nach der gegebenen Auffassung auch plausibel. Beryllium hat das Atomgewicht 9, Kupfer dasjenige

[1]) Rosenheim und Itzig, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3424 (1899).

von 63·6. Da wir die Wirkung des Kupfers wesentlich als die eines Alkyls angesehen haben, bei dem das Gewicht eine ausschlaggebende Rolle spielt, so begreifen wir, dass ein soviel leichteres Metall wie Beryllium eine ausserordentlich viel geringere Wirkung ausüben wird. Dagegen zeigen komplexe Eisenverbindungen sehr eigentümliche individuelle Färbungen. Dies ist besonders bekannt von den Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit Phenolen, die ja aus diesem Grunde eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Praxis finden. Auch hier wird man sich freilich recht sorgfältig gegen die Einflüsse einer Oxydation durch Luftsauerstoff zu schützen haben. In Übereinstimmung mit unsern Erfahrungen an Kupfersalzen sowie mit der ganzen gegebenen Auffassung der Escheinungen ist es, dass die komplexen aliphatischen Eisenverbindungen in ihrer sichtbaren Farbe merklich miteinander übereinstimmen, weil wahrscheinlich auch hier gerade wie bei den aliphatischen Kupferverbindungen die Haupterscheinungen sich im Ultraviolett abspielen. Anschliessen würde sich als eine Frage von mehr praktischer Bedeutung die Untersuchung der Absorption gebeizter organischer Farbstoffe, die ja nichts anderes sind wie Metallverbindungen hydroxylhaltiger Substanzen und auch im einzelnen manche Analogien mit den hier behandelten komplexen Kupferverbindungen zeigen. So findet z. B. die Liebermannsche Beizenregel[1]) ihr Analogon in der Tatsache, dass nur Orthoderivate der aromatischen Reihe alkalibeständige Kupferverbindungen liefern[2]). Speziell ist bei gewissen Azofarbstoffen, die den Rest einer Oxybenzoesäure enthalten, die Fähigkeit, Beizenfarbstoffe zu geben, an die Orthostellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe geknüpft[3]), gerade wie von allen drei Isomeren nur die Salicylsäure alkalibeständige Kupferverbindungen bildet.

Vorliegende Arbeit habe ich mit den Mitteln des Laboratoriums für Photochemie und Spektralanalyse an der Technischen Hochschule Berlin ausführen können. Dem Vorsteher desselben, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Miethe, sage ich hierfür auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1574 (1893).
[2]) Weith, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 342 (1876).
[3]) Siehe Ost, Lehrb. der Techn. Chemie 3. Aufl. S. 529.

Berlin, im Juli 1907.

Bemerkungen zu zwei Arbeiten von Herrn von Jüptner.

Von

Hans Happel.

In dieser Zeitschrift veröffentlicht Herr v. Jüptner[1]) eine Arbeit, in der er unter anderm zu dem Resultat gelangt, dass in der von van der Waals herrührenden Beziehung:

$$-\log p = f\left(\frac{1}{t} - 1\right)$$

(p = reduzierter Druck des gesättigten Dampfes, t = reduzierte Temperatur) „der Wert von f sich nicht, wie Happel annimmt, mit der Temperatur regelmässig ändert, sondern dass derselbe anfangs mit steigender Temperatur abnimmt, bei einer bestimmten Temperatur ein Minimum erreicht und dann wieder wächst."

In einer zweiten, ebenfalls in dieser Zeitschrift[2]) publizierten Abhandlung sagt Herr v. Jüptner, ich hätte geglaubt, dass f eine lineare Funktion von t sei.

Demgegenüber möchte ich betonen, dass ich den mir von Herrn v. Jüptner vorgeworfenen Fehler überhaupt nicht begangen habe. In keiner meiner Arbeiten findet sich der geringste Anhalt dafür, dass ich der Ansicht bin, f sei eine lineare Funktion von t, oder f ändert sich in regelmässiger Weise mit t. Ich habe nur beiläufig gezeigt, dass im Intervall von $t = 0{\cdot}540$ bis $t = 0{\cdot}700$ die Grösse f bei Fluorbenzol und den damit korrespondierenden Körpern mit wachsendem t abnimmt.

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 738 (1906).

[2]) Diese Zeitschr. **60**, 101 (1907).

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen.

Von

Theodore William Richards,

unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink und F. Bonnet jr.[1]).

I. Die Zusammendrückbarkeit von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium.

Von

Theodore William Richards,

Wilfred Newson Stull und Frederick Bonnet jr.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

In einer Reihe von Abhandlungen über die Bedeutung von Änderungen des Atomvolumens[2]) wurde gezeigt, dass das Atomvolumen, zum mindesten in gewissen Fällen, vermutlich teilweise von der Intensität der den Zusammenhalt der Materie bedingenden Affinitäten abhängig ist. Es wurde ferner gezeigt, dass selbst in solchen Fällen, wo die Beziehung nicht auf den ersten Blick ersichtlich ist, dennoch die gleichen Tendenzen in Wirkung sein können. In diesen unaufgeklärten Fällen ist es wahrscheinlich, dass die Schwierigkeit der Erklärung durch das Übereinanderlagern von einander widerstreitender Wirkungen entstand, die ihre Ursache in dem gleichzeitigen Wirken chemischer und der Kohäsionsaffinität haben.

Es wurde auf die immer bestimmter werdenden Andeutungen über diese Beziehung hingewiesen, die sich in der Literatur über dies Gebiet finden. Soweit bis jetzt festzustellen war, scheint die erste Vermutung

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald. Das Original ist als Publ. Nr. 76 der Carnegie Institution zu Washington erschienen.

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **37,** 1, 1901; 399, 1902; **38,** 293, 1902; **39,** 531, 1904. Diese Zeitschr. **49,** 1. (1904)

bereits vor nahezu hundert Jahren aufgetaucht zu sein, indem schon Sir Humphrey Davy eine deutliche Vorstellung von der Möglichkeit eines solchen Zusammenhanges der Einflüsse hatte, wenngleich er sie auch nie erweiterte. Diese Vermutung ist in einer Fussnote einer seiner Abhandlungen enthalten, die folgendermassen lautet[1]):

„The common metallic oxides are lighter than their bases, but potash and soda are heavier; this fact may be explained on either theory; the density of a compound will be proportional to the attraction of its parts. Platina, having a weak affinity for oxygen, can not be supposed to condense it in the same degree as pottassium does; or if platina and potassium be both compounds of hydrogen, the hydrogen must be attracted in platina, with an energy infinitely greater than in potassium. Sulphuric acid is lighter than sulphur; but phosphoric acid (where there is a strong affinity) is heavier than phosphorus. The oxide of tin (wood tin) is very little inferior to tin in specific gravity. In this instance the metallic base is comparatively light, and the attraction for oxygen strong; and in a case when the metal is much lighter and the attraction for oxygen stronger, it might be expected *à priori* that the oxide would be heavier than the base.“

(„Die gewöhnlichen Metalloxyde sind leichter, als ihre Grundstoffe, Kali und Natron sind dagegen schwerer. Diese Tatsache lässt sich durch beide Theorien erklären. Die Dichte einer Verbindung wird proportional der Anziehung ihrer Teilchen sein. Vom Platin, das nur eine schwache Affinität zu Sauerstoff zeigt, kann man nicht annehmen, dass es ihn in gleichem Grade kondensiere, wie Kalium es tut; oder wenn Platin und Kalium beide Verbindungen des Wasserstoffes sind, so muss der Wasserstoff im Platin mit einer unendlich viel grössern Energie angezogen werden, als im Kalium. Schwefelsäure ist leichter als Schwefel; aber Phosphorsäure, bei der eine starke Affinität besteht, ist schwerer als Phosphor. Das Oxyd des Zinns (Holzzinn) hat ein nur sehr wenig kleineres spezifisches Gewicht, als dieses. In diesem Falle ist der metallische Grundstoff verhältnismässig leicht, und die Anziehung für Sauerstoff stark; in einem Falle, wo das Metall viel leichter, und die Anziehung für Sauerstoff viel stärker ist, konnte man a priori erwarten, dass das Oxyd schwerer sein müsste, als der Grundstoff.“)

Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass diese Note ganz deutlich

[1]) Humphrey Davy's collected Works **5**, 133, 1840. Wir sind Herrn Prof. W. D. Bancroft dafür zu Danke verpflichtet, dass er unsere Aufmerksamkeit auf diese Note lenkte.

Davy die Priorität für diese Angelegenheit gibt; zweifellos aber entwickelten die spätern Forscher (einschliessend des Autors der vorliegenden Arbeit) die Hypothese unabhängig von Davy und auch voneinander.

Wenngleich es hiernach klar ist, dass Davy eine bestimmte Vorstellung von der Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens hatte, ist es gleicherweise deutlich, dass er über die Beziehung der Kompressibilität zu diesem Problem nicht einsichtiger war als andere Forscher, die in neuerer Zeit den Gegenstand berührten. Dieser Zusammenhang sei nunmehr kurz kommentiert.

Es erhellt bei der Überlegung, dass die vorgeschlagene Erklärung die Annahme einschliesst, dass die chemische Affinität bei ihrer Wirkung einen Druck ausübt; von diesem Binnendrucke nimmt man an, dass er eine Volumenverminderung des Stoffes bedinge. An dieser Stelle liegt der Hauptunterschied zwischen der vorliegenden Reihe von Abhandlungen und den unabhängigen Arbeiten anderer, worauf besonders hingewiesen sei. Wenn nun die chemische Affinität einen Druck ausübt, so muss dieser in seiner Wirkung auf das Volumen einen grössern Einfluss bei einem kompressiblen Stoffe zeigen, als bei einem verhältnismässig wenig zusammendrückbaren.

Um überhaupt eine wesentliche Bedeutung zu erlangen, muss die Volumenänderung in Hinblick auf die Zusammendrückbarkeiten der untersuchten Stoffe betrachtet werden.

Wenn nun also die Kompressibilität nicht nur eine einzelstehende physikalische Tatsache darstellt, sondern eine Erscheinung von chemischer Bedeutung wird, die in engem Zusammenhange mit den wichtigsten chemischen Eigenschaften der Materie steht, so gewinnt das Problem, die Kompressibilitäten möglichst vieler einfacher Stoffe zu bestimmen, hohes Interesse. Wenngleich in den kompliziertern Fällen solche Ergebnisse nicht immer leicht zu interpretieren sind, kann man doch in den einfachern Fällen zu einer annähernden Analyse der Zahlen gelangen; und selbst eine solche näherungsweise Interpretation gewährleistet einen Gewinn unserer Kenntnis über den Mechanismus der chemischen Affinität.

Im Hinblick auf diese Tatsachen begannen wir vor drei Jahren die Untersuchung der Kompressibilität, wozu wir an erster Stelle uns eine neue Methode zu ihrer Bestimmung ersinnen mussten, weil keine der schon bestehenden Methoden ausreichend zweckmässig und genau war. Diese Methode wurde bereits ausführlich in der 7. Veröffentlichung der Carnegie Institution zu Washington[1]) veröffentlicht. Das

[1]) Diese Arbeit von Richards und Stull erschien auch in abgekürzter Form im Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 399, 1904 und Diese Zeitschr. **49**, 1 (1904).

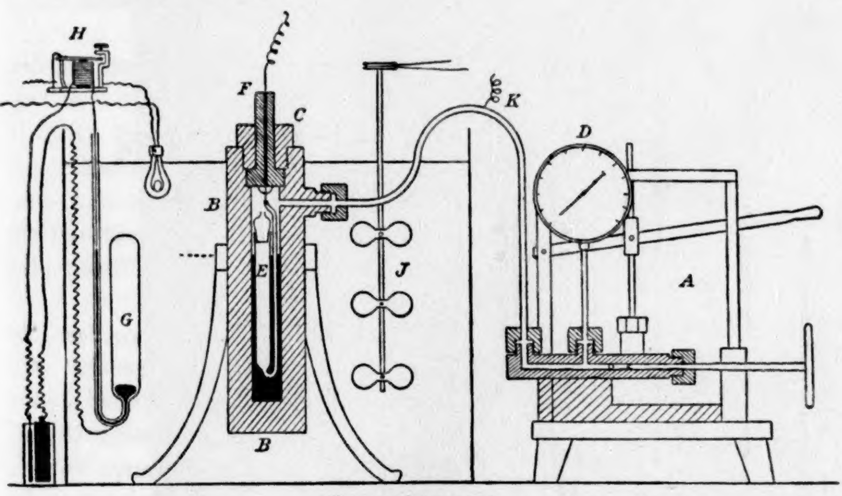
Charakteristische dieser Methode liegt in dem Vergleich der unbekannten Kompressibilität mit der Kompressibilität des Quecksilbers, indem man zuerst in einem gegebenen Apparat Quecksilber komprimiert und dabei sowohl Druck, wie Volumenänderung bestimmt, und dann den grössten Teil des Quecksilbers durch den zu untersuchenden Stoff ersetzt und wieder das Verhältnis von Druck und Volumen feststellt. Offenbar wird durch eine solche Methodik die Kompressibilität des Apparates selbst ausgeschalten, weil diese in beiden Messreihen vorkommt. Das Verhältnis von Volumen und Druck wurde einfach dadurch bestimmt, dass der Quecksilbermeniskus mit einer sehr feinen Platinspitze in einem engen Rohre Kontakt gab; die Volumenabnahme wurde gemessen, indem man gewogene Quecksilbertröpfchen zufügte und die Drucke ablas, die nunmehr zum gleichen Kontaktschlusse erforderlich waren. Zur Aufnahme des Quecksilbers und des zu komprimierenden Stoffes wurden unterschiedliche Glasrohre oder -mäntel benutzt. Die besondere Konstruktion richtete sich nach den Eigenschaften des zu untersuchenden Stoffes. Auch bei den spätern Untersuchungen wurden diese Formen verwendet; nur manche von ihnen wurden entsprechend besondern Bedingungen gewisser Einzelfälle noch weiter modifiziert. Man kann im allgemeinen sagen, dass die Methodik auch weiterhin durchaus befriedigte, — nur musste man die grösste Sorgfalt auf die Entfernung der Luft aus den zu untersuchenden Stoffen verwenden.

Die vorliegende Arbeit bildet den ersten Teil dieser ausgedehnten Untersuchung. Sie behandelt die Kompressibilität der Alkalimetalle. Diese wurden zuerst untersucht, weil von ihnen zu erwarten war, dass sie sehr kompressibel seien, und weil sie wohldefinierte einfache Verbindungen unter grossen Energietönungen bilden. In der dann folgenden Arbeit wurden andere Stoffe untersucht, so dass schliesslich die Kompressibilitäten von fünfundvierzig Elementen und vielen einfachen Verbindungen mit derartiger Sorgfalt untersucht worden sind, dass gegen ihren relativen Werte kein Zweifel zu erheben ist. Zwischen diesen Werten wurden höchst interessante Beziehungen aufgefunden, die nicht allein zeigten, dass die Kompressibilität in engem Zusammenhang mit dem Kohäsionsdruck, wie er sich durch den Siedepunkt bestimmt, steht und also im System der Elemente periodisch ist, — sondern dass auch andere wichtige Zusammenhänge zwischen den grundlegenden Eigenschaften der Materie bestehen. In den folgenden Seiten sind sowohl die Einzelheiten der experimentellen Untersuchung, wie auch einige der aus den Versuchsergebnissen zu ziehenden Schlüsse mitgeteilt.

Der Kompressionsapparat.

Die bei der frühern Untersuchung benutzte Cailletetsche Pumpe diente auch bei dieser Arbeit dazu, die nötigen hohen Drucke zu erzeugen. Der Apparat besteht aus der Hebel- und Schraubendruckpumpe *A*, die mit Öl gefüllt ist und durch ein dickwandiges Kupferrohr mit einem schweren Stahlkloben *B* in Verbindung steht, welcher mit einer aufgeschraubten starken stählernen Kappe *C* versehen ist. Das Flüssigkeitsmanometer *D*, dass die Drucke mass, wird im nächsten Kapitel besprochen werden.

Wie früher wurde ein Glasmantel *E*, der Quecksilber und den andern zu komprimierenden Stoff enthielt unter Öl und Quecksilber in dem Stahlkloben aufgehängt, wobei er an einem Bronzestück *F*, das von der Schraubkappe niedergehalten wurde, befestigt war. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung lassen sich am besten aus der untenstehenden Fig. 1 entnehmen.



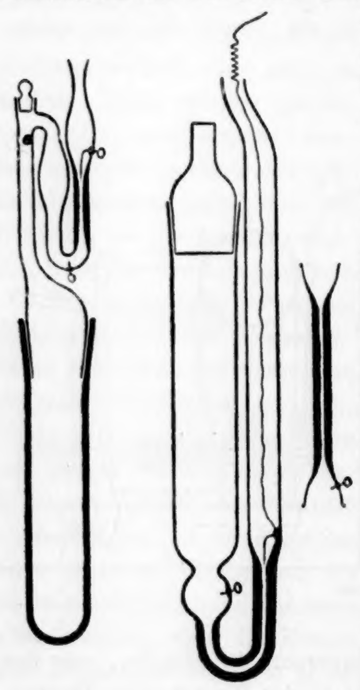
Kompressionsapparat.

Fig. 1.

Um den Apparat bei konstanter Temperatur zu erhalten, war der Stahlkloben bis hinauf zur Schraubenkappe in das Wasser eines Thermostaten eingetaucht, dessen Temperatur während der gesamten Beobachtungszeit um weniger als 0·003° schwankte. Diese Konstanz wurde sehr einfach durch ein im Wasser befindliches Toluolreservoir *G* erreicht, welches Quecksilber in einem Kapillarrohr auf- und niederschob, wodurch ein Kontakt mit einer sehr feinen Platinspitze betätigt wurde. Ein schwacher, durch diesen Kontakt geschlossener Strom betätigte das

Relais *H*, das automatisch den stärkern Heizstrom einschaltete. Das Wasser wurde durch motorbetriebene Schaufeln *J* kräftig gerührt. Die Temperatur des Zimmers, in dem der ganze Apparat stand, wurde durch einen gasbarometrischen elektrischen Thermostaten etwa $^1/_2{}^0$ unter der Temperatur des Thermostatenwassers gehalten. Die Regulierung der Zimmertemperatur hatte grossen Einfluss auf die Konstanz des Bades. Das benutzte Thermometer wurde sorgfältig mit der internationalen Norm verglichen. Alle Kompressibilitätsbestimmungen wurden bei genau 20·00° der internationalen Wasserstoffskala gemacht.

Zur Aufnahme der zu komprimierenden Alkalimetalle wurden zwei Typen von Glasmänteln benutzt. Weil man diese Metalle mit Quecksilber nicht in Berührung kommen lassen durfte, waren die bei der frühern Arbeit benutzten Mäntel unbrauchbar; durch geringe Abänderungen konnten sie jedoch verwendbar gemacht werden. Die zwei benutzten Formen sind in der beistehenden Fig. 2 aufgezeichnet.



Kompressionsgefässe.
Fig. 2.

Die Form *A* (Fig. 2) wurde bei den vorläufigen Versuchen benutzt. Die bessere und bequemere Form *V* (Fig. 2) kam bei den endgültigen Bestimmungen zur Verwendung. Sie waren aus sorgfältig gekühltem Glas hergestellt und mit sehr fein eingeschliffenen Glasstopfen versehen.

Man wird sich erinnern, dass das Rohr oder der Glasmantel zunächst vollständig mit Quecksilber gefüllt und die Volumenänderungen für verschiedene Drucke sehr einfach dadurch bestimmt wurden, dass man den ganzen Mantel unter die Flüssigkeit im Kloben des Cailletetschen Kompressionsapparates brachte und folgeweise gewogene Quecksilbermengen einbrachte, wobei man jedesmal den Druck feststellte, der gerade nötig war, um den Kontakt zwischen der Platinspitze *P* und dem Meniskus zu öffnen und wieder zu schliessen. Die Quecksilbermenge im Mantel wurde meist so bemessen, dass die erste konstante Druckablesung zwischen 50 und 100 Atmosphären zu liegen kam, worauf diese erste

Ablesung als Ausgangspunkt für die Bestimmungen benutzt wurde. Auf diese Weise konnte man etwa vorhandene kleine Luftbläschen unschädlich machen. Der Zusatzdruck, der nötig war, den Strom zu unterbrechen, entsprach dem Volumen des neu eingebrachten Quecksilbers. Dieser Vorgang wurde bis zu den höchsten Drucken hinauf fortgesetzt, wodurch sich Punkte einer Kurve ergaben, welche die Differenz der Kompressibilitäten von Quecksilber und Glas darstellt.

Das Quecksilber wurde nun vollständig entfernt, mit alleiniger Ausnahme einer kleinen Menge im *U*-Rohr, die ausreichte, die Krümmung auszufüllen. Der übrige links befindliche Teil des Apparates wurde dann mit Paraffinöl von bekannter Kompressibilität gefüllt und das Metall in Gestalt eines gut passenden Zylinders eingebracht. Der Mantel wurde nun von neuem in die Cailletetbombe gebracht, und es wurden nochmals die Drucke bestimmt, die sukzessive eingebrachten Mengen Quecksilber entsprachen.

Diese neuen Zahlen bestimmen die Kurven der Gesamtkompression von Flüssigkeit, Metall und Quecksilberrest. Wenn man von dieser ersten Kurve die entsprechenden Werte und auch die dem bekannten Gewichte Paraffinöl entsprechende Grösse abzieht, so stellen die so entstehenden Zahlen die Differenzen zwischen der Kompression des Metalls und der einen gleich grossen Menge von Quecksilber dar. Hieraus lässt sich die Kompressibilität des Metalles sehr leicht berechnen.

Bei Rubidium und Cäsium war noch ein besonderes Glasgefäss innerhalb des Glasmantels erforderlich. Für dieses war leicht eine Korrektion anzubringen, wie sich später noch zeigen wird.

Wenn der Platindraht sehr fein zugespitzt ist, das um ihn befindliche Rohr etwa 1·5 mm lichte Weite hat, und der Quecksilbermeniskus mit reinem Wasser bedeckt ist, so sind die Angaben dieses Instrumentes überraschend konstant und zuverlässig. Selbst bei einer so wenig kompressiblen Substanz wie Quecksilber kann man den nötigen Druck innerhalb einer Atmosphäre genau feststellen, — bei vielen hundert Atmosphären gewiss ein sehr kleiner relativer Fehler. Als Ablesungspunkt wurde derjenige gewählt, bei dem die elektrische Verbindung sich herstellte, und nicht der, bei dem sie unterbrochen wurde, weil unter den eben beschriebenen Bedingungen leicht ein kleines Hängenbleiben des Quecksilbers an der Spitze stattfinden kann. Oft jedoch fanden Öffnen und Schliessen innerhalb einer Atmosphäre genau beim selben Drucke statt, und bei den kompressibelsten Stoffen liess sich überhaupt kein Unterschied feststellen.

Um ein Durchsickern des Paraffinöles zu verhindern, wurde immer eine bestimmte Menge (3 Milligramme) Gummischmiere für den Glasstopfen verbraucht. Da dieses jedesmal geschah, so müsste der etwaige kleine Einfluss, den dies haben könnte, bei allen Ergebnissen derselbe sein, so dass er sich schliesslich aus den Schlussergebnissen heraushebt.

Die besondern, zur Hantierung mit diesem Apparat zu beachtenden Vorsichtsmassregeln sind in der frühern Arbeit ausführlich beschrieben, worauf hiermit verwiesen sei[1]).

Die Drucknorm.

Die genaue Bestimmung des Druckes ist der schwierigste Teil dieser Messungen, weil alle andern Unsicherheiten durch die Arbeitsweise des Apparates ausgeschlossen sind. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass man, wenn das Verhältnis der Kompressibilitäten von Wasser und Quecksilber genau bekannt wäre, das Wasser als Norm benutzen könnte, — doch kennt man dies Verhältnis leider nicht genau. Die Arbeit von Amagat über die Kompressibilität des Wassers[2]) ist gewiss in vieler Hinsicht bewunderungswürdig. Sein Apparat zur Bestimmung hoher Drucke — eine doppelte hydrauliche Presse mit Drehkolben — scheint sehr übereinstimmende Ergebnisse geliefert und befriedigender gearbeitet zu haben, als ein Gasmanometer es hätte tun können. Trotzdem ist er aber ein komplizierter Apparat und sicherlich weniger wünschenswert als eine Quecksilbersäule von konstanter Temperatur und bekannter Höhe. Neben andern Fehlerquellen ist es wahrscheinlich, dass die Durchmesser der Kolben weder völlig konstant, noch mit der nötigen Genauigkeit leicht zu bestimmen sind; die Durchmesser müssen sich mit dem Drucke verändern. Auch noch in anderer Hinsicht sind Amagats Bestimmungen der Kompressibilität des Wassers unsicher, auf Grund nämlich der Tatsache, dass bei seinen Versuchen das Wasser in einer Art umgekehrten Thermometerrohres komprimiert wurde, ohne dass auf das an den Rohrwänden anhaftende Wasser Rücksicht genommen wurde. Da die Säule durch Quecksilber nach oben gepresst wurde, so konnte dies adhärierende Wasser dazu führen, die Kompressibilitäten bei hohen Drucken höher erscheinen zu lassen, als sie es in Wirklichkeit waren.

Demgemäss erschien es uns zurzeit am zweckmässigsten in dieser, wie auch schon in der frühern Arbeit, die sämtlichen Drucke auf die

[1]) Carnegie Institution of Washington, Publikation Nr. 7. Diese Zeitschr. loc. cit.

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **29**, 68 und 505 (1893).

in unserm Besitze befindlichen Manometer zu beziehen; und weil alle unsere Ergebnisse auf diese selbe Weise bestimmt wurden, so lassen sie sich alle unter Bezugnahme auf unsere Zahlen für Wasser korrigieren, wenn man die wahre Kompressibilität des Wassers kennt. Wir hoffen, dass binnen kurzem dieser Wert von Dr. W. Ekman am Laboratorium für Seeforschung zu Kristiania (Norwegen) bestimmt werden wird.

Die zwei zur Druckablesung dienenden Flüssigkeitsmanometer waren zu verschiedenen Zeiten von Schaeffer und Budenberg in Zürich (Schweiz) hergestellt worden. Das eine dieser Manometer, das zu der frühern Arbeit gedient hatte, trug die Fabriknummer 2740747, während das andere, ein Jahr später angeschaffte, mit der Nr. 3014491 versehen war. Wie noch gezeigt werden wird, stimmten die beiden Manometer bis hinauf zu 500 Atmosphären sehr gut miteinander überein und stimmten im allgemeinen auch mit demjenigen der Brooklynschen Niederlassung derselben Firma. Die beiden Instrumente wurden zu verschiedenen Zeiten zur Eichung nach Brooklyn gesandt. Weil die Übereinstimmung unserer eigenen Manometer untereinander besser war, als die Übereinstimmung der von der Brooklyner Firma erhaltenen Berichte, und weil auch die mittlern Ablesungen unserer Manometer für die Kompressibilität wenig zusammendrückbarer fester Stoffe eine nahezu gerade Linie ergab, während das Brooklyner Resultat weniger regelmässige Kurven lieferte, nahmen wir die Mittelwerte unserer beiden Manometer als Norm an und korrigierten hiernach jede Ablesung an jedem der beiden Manometer.

Um die beiden Manometer miteinander zu vergleichen, wurden sie beide verschiedene Male an dieselbe Kompressionspumpe geschaltet und der Druck stufenweise gesteigert, manchmal um 50 Atmosphären[1]) auf einmal und manchmal nur 10 Atmosphären auf einmal. Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Vergleichen für denselben Punkt überschritten niemals eine Atmosphäre. Zur Darstellung des wirklichen Wertes der beiden Manometer wurde das Mittel genommen. Die entsprechenden Korrektionen sind in der nachstehenden Tabelle gegeben, in der eine positive Korrektion bedeutet, dass das fragliche Manometer für den gegebenen Druck einen zu niedrigen Wert anzeigte. Die Manometer liessen sich kaum genauer als auf eine Atmosphäre ablesen,

[1]) In diesem Abschnitte soll unter dem Ausdruck einer „Atmosphäre“ ein Kilogramm pro Quadratzentimeter verstanden sein, in welche Grössen die Manometer geteilt waren.

so dass die Korrektionen auch nicht genauer als 1/2 Atmosphäre gemacht wurden.

Für die Manometer zu berücksichtigenden Korrektionen.
Alle hier angeführten Zahlen bedeuten Kilogramme pro Quadratzentimeter.

Ablesungen	Korrektionen Manometer Nr. 2740747	Manometer Nr. 3014491
50—110	0	0
120	+ 0·5	− 0·5
130—230	0	0
240	− 0·5	+ 0·5
250—340	0	0
350—400	− 0·5	+ 0·5
410—440	± 0	0
450	− 1	+ 1
460	− 0·5	+ 0·5
470—480	0	0
500	− 0·5	+ 0·5
510	− 1·0	+ 1·0
520	− 1·5	+ 1·5
530	− 1·5	+ 1·5
540—590	− 2·0	+ 2
600	− 3·5	+ 3·5

Wenn auch die Nullpunkte der Instrumente sich während des Fortschreitens der Versuche etwas verschoben, so blieben die relativen Korrektionen im wesentlichen unverändert und wurden vertrauend auf die folgenden Druckablesungen angewandt. Die Nullpunktsverschiebung hatte keine Folgen, wenn sie nicht während einer einzelnen Versuchsreihe auftrat, weil niemals ein Druck von weniger als 30 Atmosphären benutzt wurde; die Druckzunahme war alles, was man wissen wollte. Dass die Manometer beide in einer gegebenen Versuchsreihe zuverlässig arbeiteten, wurde durch viele dahinzielende Versuche bewiesen. Die Tatsache weiter, dass die Kompressibilität des Wassers, wie sie sich nach Abschluss der Versuche durch die Manometer bestimmte, der zuerst gefundenen gleich war, ist ein weiterer strenger Beweis für die Konstanz der Instrumente.

Es ist interessant, den Kompressibilitätswert einer Normalsubstanz, z. B. des Wassers, wie er sich mit Hilfe dieser korrigierten Drucke berechnet, mit dem für den gleichen Stoff von Amagat gefundenen Werte zu vergleichen[1]). Dieser Vergleich ist in der untenstehenden

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **22,** 121 (1891).

Tabelle gegeben, wobei der Mittelwert unserer drei sorgfältigsten Bestimmungen, über die später berichtet werden wird, genommen wurde.

Die Kompressibilität von Wasser.

Manometerdruck kg / qcm	Kompressibilität . 10^6 *Amagat*	*Harvard*
100—300	42·4	42·52
300—500	40·6	39·58

Aus dieser Tabelle lässt sich leicht entnehmen, dass die Angaben unserer Manometer, wenn Amagats Norm richtig wäre, im Intervall von 100 bis 300 Atmosphären um weniger als $^1/_8\,^0/_0$ falsch wären, während der Fehler bei den nächsten 200 Atmosphären 2·5 $^0/_0$ betrüge. Amagat lässt die Gesamtkompression des Wassers für 400 Atmosphären 0·0166 des Volumens sein, während wir 0·01642 finden. Ob diese Differenzen von den bereits erwähnten möglichen Fehlern von Amagats Apparat herrühren, oder ob der Eichung unserer beiden Manometer eine ungenaue Norm zugrunde gelegen hat, das lässt sich jetzt nicht entscheiden.

Erfreulicherweise hat dieser Zweifel, der in gewissen Fällen zu einer sehr ernsten Angelegenheit auswachsen könnte, auf unser Ergebnis im vorliegenden Falle keinen Einfluss. Die von uns gesuchten Zahlen sind weit mehr relative Kompressibilitäten, als etwa absolute; und relative Ergebnisse lieferten die Manometer mit völlig ausreichender Genauigkeit. Aus diesem Grunde hielten wir es für unangebracht, zu Beschaffung einer genauern Drucknorm grosse Opfer an Zeit und Geld darzubringen. Besonders ist dies angebracht, weil, wie bereits erwähnt, die später anzuführenden Ergebnisse sich zu beliebiger künftiger Zeit sehr leicht korrigieren lassen, sobald der Unterschied der Kompressibilitäten von Quecksilber und Wasser in bezug auf eine wirklich genaue Drucknorm genau bekannt ist.

Beschreibung der Versuchsmaterialien.

Lithium.

Es wurden drei zu verschiedenen Zeiten erhaltene Lithiumstücke zur Bestimmung der Kompressibilität dieses Metalls verwendet. Das bei den vorläufigen Versuchen benutzte Stück war etwas unrein, indem es sowohl Kalium wie Natrium enthielt, was sich auch durch sein spezifisches Gewicht und seine etwas zu grosse Kompressibilität erkennen liess. Im Gegensatze hierzu war, dass das bei den endgültigen Bestimmungen benutzte Material sehr rein. Es zeigte im Spektroskop weder die Natrium-, noch die Kaliumlinien und enthielt nach einer sorgfältigen

Analyse von F. N. Brink in diesem Laboratorium, der das Natrium und Kalium auch analysierte, nur 0·3 % Aluminium und 0·1 % Eisen. Die Dichte bestimmte er zu nur 0·534, worauf noch in einer spätern Abhandlung zurückgekommen werden wird. Die anwesenden Verunreinigungen waren in zu geringer Menge vorhanden, um einen merklichen Einfluss auf die Kompressibilität auszuüben.

Natrium.

Das zur Benutzung gelangte Natrium war ein von den Mallinckrodt Chemical Works in St. Louis dargestelltes Handelspräparat. Es enthielt, wie festgestellt wurde, 0·035 % Eisen und 0·03 % Magnesium; es liessen sich aber keine andern Verunreinigungen in irgend erheblichen Mengen nachweisen. Die genannten kleinen Verunreinigungen können die Kompressibilität nicht beeinflusst haben. Das geringe Gewicht an Wasserstoff, das technisches Natrium immer enthält, beeinflusste, wie Brink feststellte, die Dichte der Metalle nicht wesentlich und kann deswegen auch die Kompressibilität kaum verändert haben. Die Dichte wurde in Übereinstimmung mit Brinks Ergebnissen für dieselbe Natriumprobe zu 0·972 gefunden.

Kalium.

Das Kalium war ein deutsches Präparat von sehr hohem Reinheitsgrade. Es enthielt nur Spuren von Eisen und Aluminium und 0·03 % Magnesium. Andere Verunreinigungen liessen sich mit Ausnahme von Wasserstoff, wie beim Natrium, nicht nachweisen. Das Metall wurde unter reinem Paraffinöl geschmolzen, dann zerschnitten und geschabt, damit es so genau wie möglich in den Mantel passte. Seine Dichte betrug 0·862.

Rubidium.

Dieses Metall — der von derselben Firma gelieferte Handelsartikel — war in ausgesprochenem Gegensatze zum Kalium sehr unrein. Es hatte in unserer Absicht gelegen, nach der Arbeit über das Cäsium auf das Rubidium zurückzugreifen und uns selbst reine Präparate darzustellen. Weil aber die spätern Arbeiten keinen Zweifel daran liessen, dass die aus unreinem Metall berechneten Resultate für die Kompressibilität näherungsweise genau waren, und auch die Zeit drängte, so verfolgten wir die Angelegenheit nicht weiter. Es standen nur anderthalb Gramm des Metalls zu unserer Verfügung; doch wurde seine Handhabung durch die Tatsache erleichtert, dass es wegen der grossen in ihm enthaltenen Menge Kalium flüssig war. Das spezifische Gewicht der flüssigen Legierung wurde zu 1·285 bestimmt, was durch ein kleines

mit Kerosin gefülltes Pyknometer geschah, wobei das Metall mit einer kleinen wasserstoffgefüllten Pipette hantiert wurde. Unter der Annahme, dass beim Entstehen der Legierung keine Kontraktion statthabe, ist es, wenn die Dichte des Kaliums und die des reinen Rubidiums (1·53) gegeben sind, leicht zu berechnen, dass etwa zwei Dritteile der Legierung aus Rubidium bestanden haben müssen. Diese Annahme ist nur eine sehr näherungsweise; doch wird sie durch die Tatsache gestützt, dass die flüssige Legierung aus Natrium und Kalium in Atomverhältnissen die Dichte 0·89 zeigt[1]). Besonders dienlich ist im vorliegenden Falle, dass die Kompressibilitäten von Kalium und Rubidium nicht sehr unterschiedlich sind, so dass selbst eine erhebliche Unsicherheit in der Kenntnis der anwesenden Kaliummenge das Ergebnis nicht stark beeinflusst. Die Spur Natrium, die ferner in dem Metall war, war zu klein, als dass sie einen merklichen Fehler hätte bedingen können.

Cäsium.

Das zur Darstellung dieses Metalles benutzte Salz wurde nach der Methode von H. L. Wells durch wiederholtes Ausfällen als Dichlorjodid gereinigt. Es war ebenso rein, wie dasjenige, das bei der neuen in Harvard gemachten Arbeit über das Atomgewicht dieses Metalles benutzt wurde. Aus diesem wurde das Sulfat hergestellt, und aus diesem wieder durch reines kristallisiertes Baryumhydroxyd das Hydroxyd. Dieses wurde getrocknet, geschmolzen und in einem eisernen Rohre mit Magnesiumpulver in einem trockenen Wasserstoffstrome erhitzt. Das überdestillierende Metall wurde in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefässe aufgefangen und in flüssigem Zustande mit Hilfe kleiner wasserstoffgefüllter Pipetten umgefüllt. Die Dichte eines ähnlich, aber später hergestellten Präparates betrug bei 20° (in festem Zustand), wie Brink fand, etwa 1·87. Es wurde von diesem Präparate keine Analyse gemacht, doch muss es mit Ausnahme von Magnesiumspuren und solchen Verunreinigungen, die das Magnesium enthalten haben könnte, sehr rein gewesen sein. In auf gleiche Weise dargestelltem Rubidium fand Brink nur unerhebliche Mengen von Magnesium und eine minimale Spur Eisen.

Paraffinöl.

Nach vielen Versuchen über Flüssigkeiten zur Übertragung des Druckes auf die Metalle wurde Paraffinöl als einzig geeigneter Stoff

---

[1]) F. N. Brink machte auch in dieser Hinsicht Versuche, die in einer andern Abhandlung veröffentlicht werden sollen. Ausserdem machte er, allerdings viel später, eine annähernde quantitative Analyse der besondern in Frage stehenden Rubidiumlegierung, die im wesentlichen unsere Schlussfolgerung bestätigte.

festgestellt. Bei den ersten vorläufigen Versuchen benutzten wir ein viskoses, hochsiedendes Paraffinschmieröl, das durch lange Berührung mit metallischem Natrium gereinigt war. Für die spätere genaue Arbeit erschien ein helleres Öl, das aus den höher siedenden Fraktionen (150 bis 250°) des gewöhnlichen Leuchtpetroleums abgeschieden wurde, zweckmässiger. Nach mehrfachem Destillieren über Natriumstückchen war dieses Öl in der Kälte ohne Einwirkung auf Natrium und Kalium. Wir konnten allerdings kein Präparat darstellen, das gar keinen Einfluss auf Cäsium ausübte; doch liess sich durch Sorgfalt eine Probe bereiten, die wenigstens während der Zeitdauer der Kompressionsversuche einen merklichen Einfluss nicht erkennen liess. Es wurde gleich auf einmal genug Öl hergestellt, als man zu den sämtlichen Versuchen benötigte, so dass seine Konstanten ein für allemal festgestellt werden konnten.

Quecksilber.

Es ist aus verschiedenen Gründen von grosser Wichtigkeit, dass dieser Stoff rein ist. Es wurde deshalb mit aller Sorgfalt für den vorliegenden Zweck gereinigt.

Vorläufige Versuche über die Kompressibilität von Lithium, Natrium und Kalium[1]).

Zuerst wurde die Kompression von in einem Rohr oder im Mantel selbst festgewordenem Natrium in der Hoffnung versucht, dass das Metall plastisch genug wäre, den Druck nach allen Seiten hin fortzupflanzen. Es stellte sich aber heraus, dass für völlig befriedigende Kompression die innere Reibung doch zu gross war, wenn sie auch nicht zu gross war, um das unvermeidliche Springen des Gefässes oder des Mantels bei der durch das Entlassen des Druckes eintretenden Wiederausdehnung des Metalls zu verhindern. Es gehörten gar nicht viele Versuche dazu, um sich zu versichern, dass das Metall besonders in ein Stück umgegossen werden musste, das zwar gut, aber nicht zu eng in den Glasmantel passte, wo es von allen Seiten mit Öl umgeben wurde. Es wurde naturgemäss grosse Sorgfalt darauf verwendet, das Zusammenkommen des Metalls mit dem Quecksilber im Kugelrohr zu vermeiden.

Diese Versuche brauchen nicht in ihren Einzelheiten beschrieben zu werden, weil ihre numerischen Ergebnisse durch die genauern der folgenden Arbeit unwesentlich geworden sind. Es kamen zwei Glasmäntel

---

[1]) Diese Versuche wurden durch F. Bonnet jr. ausgeführt und stellen seinen Beitrag zu der vorliegenden Abhandlung dar.

zur Verwendung, von denen der eine nur 2 ccm fasste. In diesem letztern Rohre wurden die Bestimmungen von Lithium und Kalium gemacht, und wenn man das kleine Untersuchungsvolumen berücksichtigt, so ist es ganz überraschend, wie genau die Ergebnisse sich später erwiesen haben. Die Kompressibilität des Lithiums wurde zu 0·000011 gefunden, der richtige Wert ist 0·000009; die Zusammendrückbarkeit des Natriums wurde zu 0·000018 bestimmt, der richtige Wert war 0·000015; die des Kaliums wurde zu 0·000032, statt des richtigen Wertes 0·000031 gefunden. Diese Fehler sind nicht gross genug, als dass sie den von den vorläufigen Werten bereits gemachten Gebrauch[1]) beeinträchtigen könnten.

Obwohl diese Vorversuche eben mit ein paar Worten abgetan wurden, war die durch sie gewonnene Erfahrung doch ungemein wertvoll und trug wesentlich zu dem Erfolge der spätern Arbeit bei. Weiterhin lieferten sie die ersten Zahlen über die Kompressibilitäten der kompressibelsten Gruppe der Metalle, und das erste Material, aus dem hervorging, dass die gewöhnlich angenommene Dichte des Lithiums — wie Bunsen sie bestimmt hatte — erheblich zu gross ist. Diese Angelegenheit wird in einer spätern Arbeit erörtert werden.

Endgültige Bestimmung der Kompressibilität aller Alkalimetalle[2]).

Für diesen Zweck wurde der in Fig. 2 mit *V* bezeichnete Mantel benutzt, und zwar diente ein einziger für die sämtlichen Bestimmungen. Zunächst wurde er mit reinem Quecksilber gefüllt und dann mit Quecksilber und Paraffinöl, wobei in beiden Fällen die Gesamtkompressibilitäten der Inhalte durch einerseits Einbringen, anderseits Entfernen kleiner gewogener Quecksilbermengen auf die vielfach beschriebene Art und Weise bestimmt wurden. Es wurden, wie bereits erwähnt, jedesmal 3 mg Gummischmiere auf den Stopfen gebracht. Die folgende Tabelle enthält die Zahlen, die hier gegeben sind, um die etwas unübersichtlichen Operationen verständlicher zu machen.

Die linke Hälfte der Tabelle liefert die Zahlen zur Berechnung der Differenz zwischen den Kompressibilitäten von Quecksilber und Glas — die, wie beiläufig erwähnt sein mag, mit den ältern Resultaten übereinstimmen —, wenngleich diese Tatsache für die vorliegende Untersuchung nur insoweit nützlich ist, als sie zeigt, dass beim Auffinden der Zahlen kein zufälliger Fehler begangen wurde.

[1]) Richards, Proc. Amer. Acad. **39**, **584** (1904). — Diese Zeitschr. **49**, 18 (1904).

[2]) Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde durch W. N. Stull ausgeführt.

Ablesungen beim Komprimieren von Quecksilber und Öl.

Mantel mit nur 127·6 g Quecksilber gefüllt		Mantel mit Quecksilber und 7·056 g Paraffinöl gefüllt	
Korrigierter Druck kg / qcm	Gesamtgewicht des zugefügten Quecksilbers g	Korrigierter Druck kg / qcm	Gesamtgewicht des zugefügten Quecksilbers g
56	0	103	0·684
352	0·0543	225	1·760
550	0·0893	356	2·792
221	0·0308	511·5	3·898
—	—	332	2·602
—	—	170	1·287
—	—	34	0·000

Um die jedem Hundert von Atmosphären entsprechenden Werte aufzufinden, wurden die beobachteten Zahlen mit grosser Sorgfalt auf einen grossen Bogen genauen Koordinatenpapiers aufgetragen. Eine sehr verkleinerte Abbildung dieser Kurven ist auf S. 94 in Fig. 4 gegeben. Aus diesen Kurven wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Interpolierte Werte über die Kompressibilität von Quecksilber und Öl.

Druckgebiete kg/qcm	Nötige Quecksilbergewichte für je 100 kg/qcm bei 7·056 g Paraffinöl g	Quecksilbergewicht, wenn nur *Hg* im Mantel g	Differenz = Quecksilbergewichte, die der Kompression von 7·056 g Öl entsprechen minus Gewichte des gleichen Volumen Quecksilber g
100—200	0·895	0·0185	0·877
200—300	0·815	0·0180	0·797
300—400	0·750	0·0180	0·732
400—500	0·708	0·0176	0·690
100—500	3·168 = W_k	0·0721 = W_0	3·096 = $W_k - W_0$

Ein anderer, weniger vollständiger Versuch mit der gleichen Menge Öl ergab das Endresultat 3·100 statt 3·096 (eine Differenz von nur 0·13 %), und ein noch weiterer Versuch mit einer andern Menge Öl ergab nach Umrechnung auf dieselbe Menge durch eine einfache Proportion den Wert 3·090. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass der oben in der Tabelle wiedergegebene Versuch sehr genau die Kompressibilität des fraglichen Öles darstellt.

Nachdem so die für die Versuche mit den Metallen nötigen Zahlen bestimmt waren, wurden die ersten zwei von diesen in der folgenden Weise vorbereitet: Die Stücke Lithium und Natrium wurden gehämmert und unter Öl zugeschnitten, so dass sie in den Mantel passten, dann mehrmals nacheinander mit neuen Mengen reiner Naphta abgewaschen, im Wasserstoffstrome erwärmt und schliesslich in ein gewogenes, mit

Paraffinöl gefülltes Rohr eingebracht. Dieses Rohr wurde nochmals gewogen. Die Differenz ergab das Gewicht des Metalls.

Das Kalium wurde, da es aus kleinern Stücken bestand, zunächst geschmolzen — für eine Bestimmung unter Öl, für eine andere in Wasserstoff — und in passende Stücke umgegossen. Dann wurde es ganz genau so wie Natrium und Lithium weiterbehandelt.

Die Rubidiumlegierung dagegen benötigte, weil sie flüssig war, eine abweichende Behandlung. Durch abwechselndes Auspumpen und Einpressen von Gas in den durch Fig. 3 verbildlichten Apparat, wurde das kleine im Innern befindliche, gewogene Rohr mit der Legierung und mit Öl gefüllt. Die nächste Wägung ergab die Summe der Gewichte von Öl und Legierung. Nach den Kompressionsversuchen wurde der grösste Teil der Legierung mittels einer wasserstoffgefüllten Wägepipette entfernt und der geringe Rückstand aufgelöst und durch Titrieren bestimmt. Die zahlreichen hierbei erhaltenen Daten sind im einzelnen hier nicht aufgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Fig. 3.

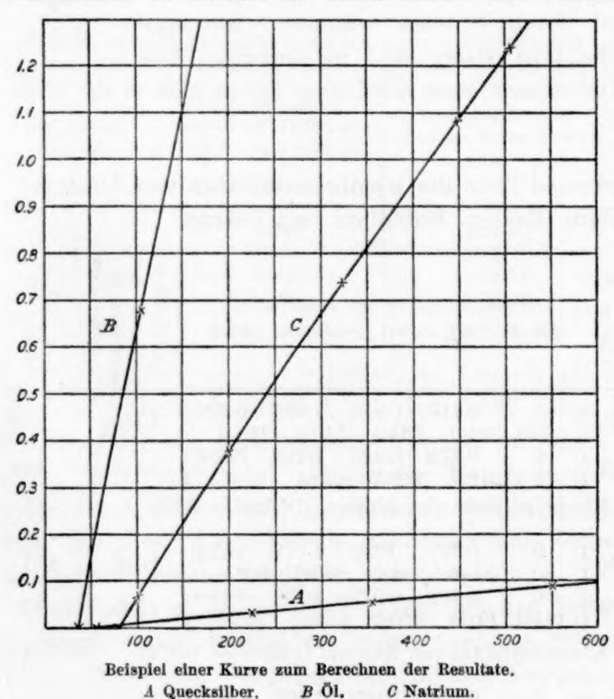
Zahlen und Ergebnisse über die Kompressibilitäten von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium.

Versuchsnummer	Metall	Gewicht des Metalls = A	Gewicht des Öls = K	Gesamtgewichte des zugefügten Quecksilbers, nebst jeweiligem Druck					Gewicht an Quecksilber zwischen den Drucken 100 und 500 = W	Kompressibilität . 10^6
1	*Li*	3·381	2·089	0 92·0	0·410 221·0	0·816 364·5	1·226 516·0	0·221 193·0	1·159	8·70
2	*Li*	3·285	2·192	0 72·5	0·478 216·0	0·920 365·5	1·268 495·5	0·582 —	1·190	8·44
Mittlere Kompressibilität von Lithium (Dichte = 0·536)										= 8·6
3	*Na*	6·947	1·445	0 80	0·377 200·0	0·735 325·0	1·078 449·0	1·231 508·0	1·148	15·1
4	*Na*	6·377	1·965	0 114·0	0·482 251·0	0·972 400·0	1·296 502·5	0·110 145·0	1·341	15·2
Mittlere Kompressibilität von Natrium (Dichte = 0·972)										= 15·1
5	*K*	5·661	1·909	0 95	0·544 200	1·165 333	1·869 491	— —	1·883	30·9
6	*K*	4·211	3·221	0 91	0·791 223·5	1·602 370	2·313 511	0·517 175	2·209	30·9
Mittlere Kompressibilität von Kalium (Dichte = 0·862)										= 30·9

Versuchs-nummer	Metall	Gewicht des Metalls = A	Gewicht des Öls = K	Gesamtgewichte des zugefügten Quecksilbers, nebst jeweiligem Druck					Gewicht an Quecksilber zwischen den Drucken 100 und 500 = W	Kompressibilität . 10^6
7	*Rb*+*K*	0·855 0·483	0·373	0 66	0·151 200·0	0·257 300·0	0·452 497·5	0·173 220·0	s. o.	36
	Mittlere Kompressibilität von Rubidium berechnet sich zu									= 40
8	*Cs*	0·319	0·285	0 93	0·185 382·5	0·262 520·0	0·064 186·0	— —	s. o.	58
9	*Cs*	2·705	0·259	0 85·5	0·253 237·5	0·528 408	0·681 518	0·208 200	s. o.	60·5

Da der letzte Versuch genauer ist, so ist die Kompressibilität von Cäsium = 60

Das Cäsium wurde anders behandelt, als die andern Metalle. Bei 20° besitzt es etwa die Konsistenz der Butter von gleicher Temperatur und vermag Druck nahezu so gut zu übertragen, wie eine Flüssigkeit. Wir liessen es deshalb in einem Rohre fest werden, das im wesentlichen dem für die Rubidiumlegierung verwendeten ähnelte, und in das es in flüssigem Zustande eingesaugt worden war. Natürlich wurde auch das Gewicht der kleinen Menge obenaufschwimmenden Öles genau bestimmt.



Beispiel einer Kurve zum Berechnen der Resultate.
A Quecksilber. *B* Öl. *C* Natrium.

Fig. 4.

Nachdem wir so entweder reine Metallbarren oder mit blankem Metall und Öl gefüllte Glasrohre hatten, war die Bestimmung der Kompressibilitäten eine sehr einfache Sache. Die Barren wurden im Glasmantel in Öl, und die Rohre in Quecksilber eingetaucht; dann wurden sie, wie oft

beschrieben, unter Zufügen und Entfernen gewogener Quecksilbermengen komprimiert. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

Bei der Berechnung wurde durchweg das Druckintervall von 100—500 kg pro Quadratzentimeter benutzt. Später wird noch eine Tabelle gegeben werden, auf der sich für gewisse Fälle noch geringere Druckgebiete angegeben finden, doch können diese auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch erheben. Die Berechnung lässt sich mittels der in der frühern Arbeit angegebenen Formel ausführen; doch lässt sie sich in diesem Spezialfalle viel einfacher auf die folgende Weise erledigen.

Zunächst wurde die Differenz zwischen dem für 400 kg pro Quadratzentimeter zugefügten Quecksilbergewicht, wenn Öl und Alkalimetall in dem Rohr sich befanden, und demjenigen, wenn nur Quecksilber im Rohre war, durch einfaches Subtrahieren gefunden. Von diesem Reste wurde ferner das Quecksilbergewicht abgezogen, das den Unterschied zwischen der Volumenänderung des wirklich vorhandenen Paraffinöls und derjenigen des dieses ersetzenden Quecksilbers darstellte. Um dieses Quecksilbergewicht in eine Volumenänderung umzurechnen, war es mit der Dichte von Quecksilber unter 500 Atmosphären Druck, nämlich bei 20° 13·57 zu dividieren. Nachdem man das sich so ergebende Volumen noch mit dem 400fachen des Natriumvolumens dividiert hatte, fand man die Differenz zwischen der Kompressibilität des Natriums und derjenigen des Quecksilbers. Um das endgültige Ergebnis zu erhalten, war noch die mittlere Kompressibilität des Quecksilbers ($3{\cdot}69 \, . \, 10^{-6}$) hinzuzufügen.

Diese Rechnung lässt sich algebraisch folgendermassen ausdrücken, wobei alle Quecksilbergewichte einer Druckdifferenz von 400 kg pro Quadratzentimeter zwischen 100 und 500 entsprechen.

Nennen wir:

W = Gewicht des zugefügten Quecksilbers, wenn Alkalimetall und Paraffinöl im Mantel waren;

W_0 = zugefügtes Gewicht Quecksilber, wenn nur Quecksilber im Mantel war;

W_k = Gewicht, wenn nur Öl im Mantel war;

K_0 = Gewicht des im letztern Falle benutzten Öles;

K = Gewicht des im ersten Falle benutzten Öles;

A = Gewicht des Alkalimetalls;

D = die Dichte des Alkalimetalls und

β = die gesuchte Kompressibilität des Metalls.

Die Dichte des Quecksilbers wird zu 13·57 angenommen, und seine

mittlere Kompressibilität[1]) zwischen 100 und 500 kg pro Quadratzentimeter zu $3{\cdot}71 \,.\, 10^{-6}$. Dann ist:

$$\beta = \frac{\left[W - W_0 - (W_k - W_0)\frac{K}{K_0}\right] D}{400 \,.\, 13{\cdot}57\, A} + 0{\cdot}00000371,$$

oder für den vorliegenden Fall bequemer, da:

$$\frac{W_k - W_0}{K_0} = \frac{3{\cdot}096}{7{\cdot}056}$$

$$\beta = \frac{(W - 0{\cdot}0721 - 0{\cdot}4387\, K)\, D}{5428\, A} + 0{\cdot}00000371.$$

Ein aufs Geratewohl herausgegriffenes Beispiel möge diese Methodik klarer werden lassen. Bei Versuch Nr. 3 S. 93 entstand zuerst, als 6·947 g Natrium und 1·445 g Paraffinöl im Rohr sich befanden, Kontakt bei der korrigierten Manometerablesung 80. Als zunächst sukzessive vier Quecksilbermengen, die 0·377, 0·358, 0·343 und 0·153 g wogen, zugefügt und 1·170 g dann wieder entfernt wurden[2]), wurden in derselben Reihenfolge die folgenden Druckablesungen gemacht: 200, 325, 449, 508 und 100. Die totalen Quecksilbergewichte wurden gegen die Drucke angetragen, wie Fig. 4 es zeigt (die Abbildung ist natürlich stark verkleinert). Die Kurve war in ihrer schwachen Krümmung, einschliesslich des Rückkehrpunktes, zufriedenstellend; deshalb wurde dieser Versuch als geglückt betrachtet. Aus dieser Kurve ergab sich:

$$W = 1{\cdot}148\,\mathrm{g}.$$

Vorher war festgestellt worden, dass:

$$W_0 = 0{\cdot}072\,\mathrm{g} \quad \text{und:} \quad W_k = 3{\cdot}168\,\mathrm{g},$$

wie sie sich am Fusse der dritten und zweiten Kolumne der zweiten Tabelle auf S. 92 finden. Hiernach ist:

$$\beta = \frac{\left[1{\cdot}148 - 0{\cdot}072 - (3{\cdot}168 - 0{\cdot}072)\frac{1{\cdot}445}{7{\cdot}056}\right]}{400 \,.\, 13{\cdot}57 \,.\, 6{\cdot}947}\, 0{\cdot}972 + \\ + 0{\cdot}00000371 = 0{\cdot}0000151.$$

In den Fällen des Rubidiums und Cäsiums war eine kleine Korrektur von nöten für das Glasgefäss, in dem das Metall enthalten war.

---

[1]) Diese Angelegenheit wird noch des längern in der dritten Abhandlung der vorliegenden Reihe diskutiert werden.

[2]) Diese letztere Zahl wurde nur beobachtet, um die Arbeit zu prüfen, und ist deshalb nicht in der Tabelle auf S. 93 aufgeführt.

Diese Korrektion wurde bereits ausführlich in der frühern Abhandlung über die Kompressibilität des Broms behandelt, so dass sie hier nicht wieder in allen Einzelheiten mitgeteilt zu werden braucht. Es ist ausreichend, mitzuteilen, dass die kleinen, für die Versuche 7, 8 und 9 benutzten Glasgefässe 2·65, 1·21 und 2·88 wogen.

Es bilden also die Elemente eine Reihe anwachsender Kompressibilität mit steigendem Atomgewicht. Lithium ist weniger als dreimal und Cäsium über sechzehnmal so kompressibel wie Quecksilber.

Die Beziehungen dieser Kompressibilitäten untereinander und in bezug auf die andern Konstanten der Elemente sind von Interesse. In den Spalten der untenstehenden Tabelle sind die Kompressibilitäten, die Atomgewichte, die Atomvolumina und schliesslich die näherungsweisen Konstanten gegeben, die man durch Dividieren der Kompressibilitäten mit den Atomvolumen erhält.

Vergleich der grundlegenden Konstanten.

	Kompressibilität ($\beta \cdot 10^6$)	Atomgewichte	Atomvolumina (V)	$K = \frac{\beta}{V} \cdot 10^7$
Li	8·6	7·0	13·1	6·5
Na	15·1	23·0	23·7	6·3
K	30·9	39·1	45·5	6·7
Rb	40	85·5	56	7
Cs	60	132·9	71	8·4

Es wachsen also alle diese Eigenschaften symbat, und zwar wachsen die Kompressibilitäten viel weniger rasch, als die Atomgewichte, doch fast mit derselben Geschwindigkeit, wie die Atomvolumina, insbesondere bei den drei leichtesten Elementen.

Eine weitere interessante Tatsache lässt sich bei sorgfältiger Untersuchung der nach den angegebenen Zahlen gezeichneten Kurven beobachten, nämlich die unterschiedliche Grösse des zweiten Differentialquotienten in den fünf Fällen[1]). Beim Lithium und Natrium ist die Kompressionskurve nach der Korrektur für das anwesende Öl und Quecksilber fast eine Gerade, während beim Kalium die Kompressibilität deutlich gleichsinnig mit dem Drucke abnimmt, und bei der Kurve des Cäsiums diese Abnahme sehr ausgesprochen wird.

Die Unsicherheit der Druckmesser und die Empfindlichkeit der Kurven lassen solche Unterscheidungen an den Kurven mit den kleinen Druckdifferenzen etwas zweifelhaft werden, doch führte eine sorgfältige Untersuchung der Kurven zu den folgenden Werten:

[1]) Richards und Stull, Carnegie Institution Publikation Nr. 7, S. 44.

Änderung der Kompressibilität mit dem Druck.

	Natrium	Kalium	Cäsium
100—300	15·2	31·5	67
300—500	15·0	30·3	53
im Mittel 100—500	15·1	30·9	60

Während also das Natrium in seiner Kompressibilität wahrscheinlich um weniger als 2 % zwischen 200 und 400 Atmosphären abnimmt (der mittlere Druck in allen Fällen), so vermindert sich die Kompressibilität beim Kalium vermutlich um über 4 %, und beim Cäsium um über 20 %. Lithium und Rubidium nehmen sonder Zweifel ähnliche Stellen in der Tabelle ein, obwohl die vorliegenden Ergebnisse nicht aus in genügend grossem Massstabe angestellten Versuchen stammen, um dieses zur Gewissheit werden zu lassen.

Immerhin genügen die angegebenen Daten zum Erkennen der Tatsache, dass die Alkalimetalle keine Ausnahme von der gewöhnlich, aber nicht allgemein geltenden Regel bilden, dass symbat mit der Grösse der Kompressibilität einer Substanz die Kompressibilität sich mit wachsendem Drucke vermindert. Es ist übrigens interessant, sich daran zu erinnern, dass das Cäsium, das eine Kompressibilität derselben Grössenordnung, wie Flüssigkeiten, wie Chloroform und Brom aufweist, eine Änderung seiner Kompressibilität mit dem Drucke zeigt, die von denjenigen dieser Flüssigkeiten nicht sehr verschieden ist.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollen in den folgenden Abhandlungen mit den an andern Stoffen gefundenen verglichen und im Lichte der Theorie von den kompressiblen Atomen erklärt werden.

Es verbleibt lediglich noch, die Ergebnisse dieser Arbeit in den drei üblichen Drucknormen ausgedrückt anzugeben. Das Megabar ist der Druck einer Megadyne auf den Quadratzentimeter, oder 0·987 Atmosphären.

Mittlere Kompressibilität der Alkalimetalle zwischen 100 und 500 Atmosphären.

	kg per qcm	Megabars	Atmosphären
Lithium	0·0000086	0·0000088	0·0000089
Natrium	0·0000151	0·0000154	0·0000156
Kalium	0·0000309	0·0000315	0·0000319
Rubidium	0·00004	0·00004	0·00004
Cäsium	0·000060	0·000061	0·000062

Zum Schluss ist es den Autoren eine Freude, ihrer Verpflichtung gegen die Carnegie Institution zu Washington Ausdruck zu

geben, deren pekuniäre Unterstützung die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung.

Es wurden mit Erfolg die Kompressibilitäten der Alkalimetalle nach der neuen Methodik von Richards und Stull, die für die neuen Umstände sinngemäss ein wenig abgeändert wurde, untersucht. Wenn man den Druck in Megabaren ausdrückt, so wurden die Kompressibilitäten bestimmt zu:

0·0000088	für Lithium	0·00004	für Rubidium und
0·0000154	für Natrium	0·000061	für Cäsium,
0·0000315	für Kalium		

und zwar zwischen den Drucken 100 und 500 Megabaren.

Diese Zahlen sind nahezu proportional den entsprechenden Atomvolumen.

Je grösser die betreffende Kompressibilität war, um so grösser zeigte sich ihre Abnahme bei steigendem Drucke.

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen.

Von
Theodore William Richards,
unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink und F. Bonnet jr.

II. Die Zusammendrückbarkeit von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Selen.

Von
Theodore W. Richards, W. N. Stull und F. N. Brink[1].

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Die vorstehende Arbeit über die Alkalimetalle führte uns zu dem Schlusse, dass unter ähnlichen Elementen zum mindesten manchmal grosse Atomvolumina und grosse Kompressibilität zugleich auftreten. Wenn man die Zahlen einsieht, erfährt man schnell, dass das Atomvolumen nicht die einzige an der Bestimmung der Grösse des Druckeinflusses teilnehmende Eigenschaft ist; doch besteht ein ausgesprochener Zusammenhang zwischen den beiden Eigenschaften. Es erschien deshalb wahrscheinlich, dass Elemente mit kleinem Atomvolumen eine nur geringe Kompressibilität aufweisen würden; um diese Hypothese nun einer strengen Prüfung zu unterwerfen, wurden Kohlenstoff und Silicium, die in den ersten beiden Tälern der Lothar Meyerschen Atomvolumenkurve liegen, experimentell untersucht. Nachdem die für diese Elemente gewonnenen Ergebnisse eine Bestätigung der Hypothese ergeben hatte, wurden andere Nichtmetalle mit grösserm Atomvolumen, nämlich Schwefel und Selen untersucht, um weiteres Licht über die Beziehung zu erhalten und andere, sie möglicherweise modifizierende

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

Umstände kennen zu lernen. In einer frühern Abhandlung[1]) war die Kompressibilität des gelben Phosphors bestimmt worden; es bestand nunmehr der Wunsch, die Kompressibilität der dichtern Modifikation des roten Phosphors zu bestimmen, um zu sehen, ob sie erwartungsgemäss bei diesem kompaktern Stoffe auch wirklich kleiner ist. Es wurde deshalb auch roter Phosphor untersucht, was interessante Ergebnisse zeitigte.

Die Untersuchungsmethodik war im wesentlichen die gleiche, wie sie für die Alkalimetalle verwendet worden war, indem die Stoffe unter einer neutralen Flüssigkeit in einem geeigneten Glasmantel komprimiert wurden, wobei der Betrag der Kompression durch Wägen der Quecksilbermengen bestimmt wurde, die zur Herstellung des Kontaktes mit einer feinen Platinspitze bei den verschiedenen Drucken nötig waren. Natürlich wurden die nötigen Korrektionen für Zusammenziehung des Mantels und der Flüssigkeiten auf einfache Weise in der bereits beschriebenen Art und Weise angebracht.

Darstellung des Materials.

Es wurden verschiedene Kohlenstoffsorten verwendet, einschliesslich Holzkohle und natürlicher wie künstlicher Graphit. Wir waren auch bemüht, uns Diamanten zu verschaffen, aber trotz der freundlichen Bemühungen des Herrn George F. Kunz von Tiffany und Komp., New-York in dieser Angelegenheit waren wir bis jetzt nicht in der Lage, uns eine ausreichende Menge gefärbter Diamanten, die von mechanischen Fehlern frei waren, zu verschaffen, dass wir gute Messungen hätten anstellen können. Der Handelswert von 20 g vollkommener farbloser Diamanten aber ist so gross, dass es fraglich erschien, ob die Ergebnisse dem einzugehenden Risiko entsprechen würden. Sie wurden infolge dessen nicht benutzt, wenngleich sie uns freundlicherweise angeboten wurden. Nichtsdestoweniger hoffen wir, in nicht allzulanger Zeit eine genügende Menge kristallisierten Kohlenstoffs zu erhalten, um die Untersuchungen hierüber vervollständigen zu können.

Silicium wurde uns freundlicherweise von Herrn F. J. Tone von der International Atcheson Grafite Company an den Niagarafällen überlassen. Der Stoff stellte eine kompakte, glänzende Kristallmasse dar, die, frei von allen Sprüngen oder Gaseinschlüssen, für den vorliegenden Zweck ausserordentlich geeignet war. Vor seiner Verwendung wurde es in so kleine Stücke zerbrochen, dass seine Ein-

[1]) Richards und Stull, Carnegie Institution of Washington Publ. Nr. 7. Diese Zeitschr. 49, 1 (1904).

führung in den Glasmantel erfolgen konnte. Bei zwei Versuchen verloren 1·346, bzw. 4·464 g der Substanz 0·558, bzw. 1·837 g an Gewicht beim Eintauchen in Wasser, was den spezifischen Gewichten 2·41, bzw. 2·43 entspricht. Der Mittelwert 2·42 (bei 20/20°) liegt zwischen den von Wöhler und von Winkler bestimmten Werten. Die wirkliche Dichte, aufs Vakuum korrigiert, ist wesentlich die gleiche. Bei so wenig zusammendrückbaren Stoffen, wie den vorliegenden, ist die Kenntnis des spezifischen Gewichtes bis auf weniger als ein Prozent genau sehr wichtig.

Das von derselben Firma hergestellte Siliciumcarbid (Carborundum) wurde gleichfalls untersucht. Die grossen Kristallmassen dieses Stoffes wurden vorsichtig zerbrochen, um die vorhandenen Sprünge zu öffnen, ohne neue zu schaffen. Sein spezifisches Gewicht betrug 3·20 (20/20°), indem 6·277 g 1·988 g Wasser verdrängten; hiernach betrug seine Dichte 3·19.

Schwefel wurde in seiner dichtesten Form, als gut kristallisierter rhombischer Schwefel vom spezifischen Gewicht 2·07 untersucht. Die andern Modifikationen waren unter Druck zu unbeständig, um zufriedenstellende Ergebnisse zu ermöglichen. Es wurde ein sehr reines Präparat erhalten, das nur zu vernachlässigende Spuren anderer Stoffe enthielt.

Selen wurde in ziemlich, aber nicht ganz reinem Zustande in Gestalt kleiner Stückchen von einer wohlbekannten deutschen Firma bezogen. Diese wurden noch etwas zerkleinert, um zufällige Einschlüsse zu öffnen. Von diesem Material verdrängten 8·959 g 2·0946 g Wasser von 20°, was ein spezifisches Gewicht von 4·28 (20/20°) bedeutet. Diese Zahl ist identisch mit dem von Saunders[1]) gefundenen Werte.

Der rote Phosphor wurde vielmals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um allen möglicherweise noch vorhandenen gelben Phosphor zu entfernen. Die letzten Flüssigkeitsspuren wurden verdampft.

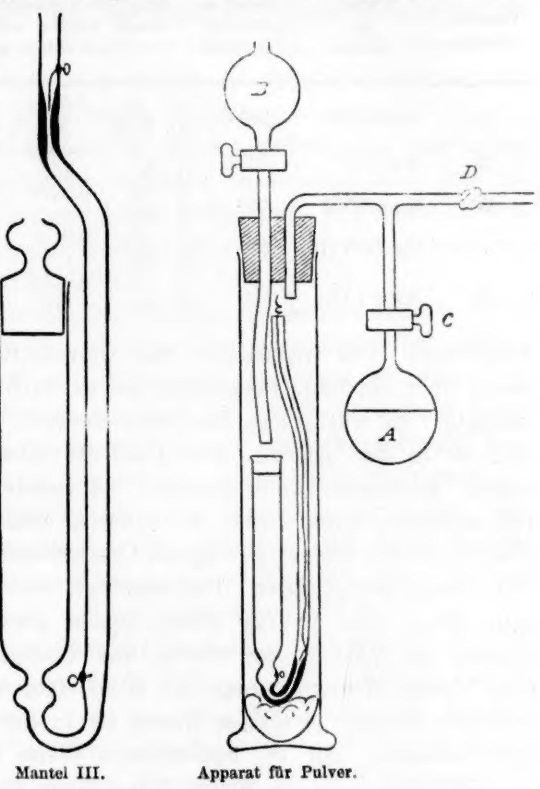
Quecksilber wurde auf die bekannte Weise sorgfältig gereinigt. Das gewöhnliche destillierte Wasser ist rein genug, um die ihm zufallende Rolle zu erfüllen. Es waren nunmehr alle Stoffe zum Komprimieren fertig.

Der Apparat.

Im Verlaufe dieser Arbeit, die zwei Jahre lang dauerte, wurden fünf Glasmäntel verwendet. Sie waren nach zwei Typen hergestellt, die durch die Abbildungen 1 und 2 veranschaulicht werden. Mantel V

[1]) Journ. Phys. Chem. **4**, 491 (1900).

war der für die Alkalimetalle benutzte, und die Mäntel VII, VIII und IX waren gleich, nur in etwas grösserm Massstab ausgeführt. Mantel III hatte eine abweichende und etwas weniger vorteilhafte Form, die vor Einführung des Mantels V benutzt worden war. Der Druck der bei dieser Form auf der rechten Seite auftretenden hohen Quecksilbersäule liess die Gefahr des Undichtwerdens bei dieser Form grösser werden, als sie bei den andern bestand; doch arbeitete auch sie zufriedenstellend, wenn der Stopfen gut geschmiert wurde.



Mantel III. Fig. 1.

Apparat für Pulver. Fig. 2.

Mantel III wurde immer rings um den Glasstopfen mit 10 mg Paraffingummischmiere eingefettet; die Mäntel V, VIII und IX immer mit nur 3 mg und Mantel VII schliesslich immer mit 4 mg. Die verschiedene Grösse der Schmierung und die Verschiedenheit der Gläser verursachte einen sehr geringen Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Mäntel unter Druck. Weil aber das Schmiermittel immer in gleicher Sorte und für jeden der Mäntel gleichen Menge verwendet wurde, so ist selbst diese kleine Differenz aus den endgültigen Resultaten völlig ausgemerzt.

Bevor die Zahlen für die einzelnen Elemente angeführt werden, sei das Verhalten der Mäntel für sich unter Druck des Näheren beschrieben. Die in der obenstehenden Tabelle gegebenen Zahlen wurden nach der bereits in der Arbeit über die Kompressibilität der Alkalimetalle beschriebenen Methodik bestimmt. Kurz: der leere Mantel wurde gewogen, dann vorsichtig mit Quecksilber gefüllt und wiedergewogen. Die Differenz ergab die Werte der ersten Spalte der obigen

Zahlen über die mit Quecksilber gefüllten Glasmäntel.

Versuchs-nummer	Nummer des Mantels	Gewicht an Quecksilber im Mantel	Zugefügte Quecksilbergewichte, die den jeweils daneben angegebenen Drucken (in kg/ccm) entsprechen				W_0, Gewicht des von 100—500 zugefügten Quecksilbers
1	Mantel III	281·3	0 85·5	0·0632 225	0·1094 330	0·1705 465	0·1798
2	Mantel V	127·6	0 56	0·0543 352	0·0893 550	0·0308 221	0·0721
3	Mantel VII	140	0 73	0·0473 306	0·0907 529	0·0180 160	0·0794
4	Mantel VIII	170	0 40	0·0338 173	0·0694 325	0·0111 495	0·0967
5	Mantel IX	150	0 54	0·0125 112	0·0695 372	0·0934 480	0·0878

Zahlentafel. Das Quecksilber war so eingefüllt worden, dass es ein wenig über die feine Platinspitze im engen Zweige des Apparates herausragte. Es wurde nun das Ganze dadurch unter Druck gesetzt, dass man es in den Kloben eines Cailletetschen Kompressionsapparates setzte. Es wurde Druck gegeben, bis gerade an diesem Punkte Kontakt entstand, dieser Punkt ist in der zweiten Zahlenspalte aufgeführt. Nun wurde ein kleines gewogenes Quecksilberkügelchen eingeführt und von neuem komprimiert. Das zugefügte Gewicht Quecksilber und der neue Druck sind in der dritten Spalte gegeben. In gleicher Weise wurden die Zahlen der vierten und fünften Spalte gefunden. Aus allen diesen Werten wurden mit Hilfe einer durch die von ihnen dargestellten Punkte gezogenen Kurve die in der sechsten Spalte der Tabelle stehenden, mit W_0 bezeichneten Werte berechnet.

Sie gibt diejenige Menge Quecksilber an, die nötig ist, um für jeden Mantel das Druckgebiet von 100—500 kg pro Quadratzentimeter zu decken. Es muss für jeden einzelnen Mantel eine solche Versuchsreihe wegen der Verschiedenheiten in der Kompressibilität des Glases sorgfältig angestellt werden. Die für den Mantel V gegebenen Zahlen sind nur eine Wiederholung derjenigen, die in etwas anderer Anordnung schon in einer frühern Tabelle gegeben wurden.

Beim Komprimieren eines unregelmässig geformten Stoffes, wie etwa einer Anzahl abgebrochener Stücke oder einer Menge Kristalle zusammen mit dem Quecksilber in einem solchen Mantel können Fehler entstehen, weil die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers diese Flüssigkeit am Ausfüllen der feinsten Spalten und Höhlungen verhindert. Es sind deshalb trotz aller getroffenen Vorsichtsmassregeln so die beobachteten Werte immer grösser als die wirklichen. Wir fanden, dass diese Schwierigkeit sich vollständig vermeiden lässt, wenn

man den festen Stoff zunächst mit einer Flüssigkeit umgibt, die ihn benetzt, wonach in dem Falle, dass Quecksilber ohne Einfluss auf den festen Stoff ist, der grössere Teil der Flüssigkeit durch Quecksilber ersetzt wird. Der Überzug der leichtern Flüssigkeit hüllt den festen Stoff vollständig ein und ist auch überall in direkter Berührung mit dem Quecksilber, so dass keine leeren Lufträume verbleiben.

Um aus den mit diesen drei im Mantel befindlichen Stoffen gewonnenen Zahlen die Ergebnisse berechnen zu können, muss man sowohl die Kompressibilität der leichtern Flüssigkeit, wie auch die von ihr vorhandene Menge genau kennen, ganz wie in dem bereits beschriebenen Falle der Alkalimetalle.

Da im vorliegenden Falle das Wasser die zweckmässigste Hilfsflüssigkeit war, bemühten wir uns, seine Kompressibilität festzustellen, bevor wir zu den festen Stoffen übergingen, und zwar so, dass diese Messung in bezug auf Drucknorm und alle andern Umstände genau vergleichbar den auf die zu untersuchenden Stoffe bezüglichen Messungen sein konnte. Offenbar braucht man hierzu nicht die Kompressibilität des Wassers in jedem einzelnen der Mäntel zu bestimmen, weil diese Grösse ganz unabhängig von der Gestaltung oder Natur des benutzten Apparates ist. Nichtsdestoweniger wurden Versuche mit verschiedenen Mänteln gemacht, um ihr Arbeiten zu prüfen.

Soweit diese Kompressibilitätsbestimmungen für Wasser die vorliegende Arbeit betreffen, seien sie in Kürze gegeben. In einer frühern Untersuchung[1]) fanden zwei von uns, dass das Wasser um 0·01632 seines unkomprimierten Volumens zwischen 100 und 500 Druckeinheiten abnimmt. In drei andern Versuchen fanden wir neuerdings die Werte 0·01664, 0·01652 und 0·01644, und zwei andere von Herrn J. H. Methews angestellte Versuche ergaben ähnliche Zahlen: 0·01640 und 0·01639. Ersichtlich ist der Wert nicht weit von 0·164 entfernt, und für die meisten Zwecke mag dieser Wert als gute Annäherung an den Mittelwert der gesuchten Kompressibilität angenommen werden, die also 0·0000041 beträgt. Für unsern vorliegenden Zweck jedoch war die grösste Genauigkeit wünschenswert, und es wurden demgemäss die folgenden drei Versuche unter Bedingungen ausgeführt, die so nahe als möglich denen gleich waren, unter denen die andern Stoffe komprimiert wurden.

---

[1]) Richards und Stull, loc. cit. Siehe auch Richards, Stull und Bonnet, vorangehende Abhandlung S. 86.

Kompressibilität von Wasser. (Mantel III.)

Versuchsnummer	Gewicht an Wasser	Gesamtgewichte an zugefügtem Quecksilber. Die entsprechenden Gesamtdrucke sind neben jedem Gewicht in kg/qcm gegeben						
—	19·187 g	0 51·5	1·056 148·5	2·098 247·5	2·945 330·5	4·045 442	4·600 499·5	— 0·189 33
—	19·187 g	0 33	1·892 2·095	3·991 417·5	4·852 505	— —	— —	— —
—	15·377 g	0 63·5	1·247 206·5	2·452 353·5	3·710 511	0·411 110·5		— —

Sorgfältiges Auftragen dieser genau übereinstimmenden Ergebnisse führt zu der Erkenntnis, dass jedes Gramm Wasser 0·2031 g zugefügtes Quecksilber zwischen 100 bis 500 Druckeinheiten benötigt —, nachdem die Zusammendrückung des Mantels eliminiert ist. Wenn man diese Grösse mit 400 . 13·57 dividiert, für das Volumen eines Grammes korrigiert und die Kompressibilität des Quecksilbers hinzunimmt, so erhält man den Wert 0·000 041 05 für die mittlere Kompressibilität des Wassers oder 0·016 42 für die gesamte Volumenänderung des Wassers zwischen 100 und 400 Druckeinheiten, bezogen auf das ursprüngliche unkomprimierte Volumen. Dieser Wert, nahezu das Mittel der frühern Bestimmungen, wird in der nachfolgenden Arbeit als diejenige Bestimmung angesehen werden, die den andern Bestimmungen weitestgehend vergleichbar ist.

Die Kompressibilitätsbestimmungen.

Nachdem so alle vorläufigen Daten bestimmt waren, wurde der zu untersuchende Stoff in den wie beschrieben vorbereiteten und geprüften Mantel eingebracht. Die Ausführung dieser Operation und die Gewichtsbestimmung des Wassers geschah meist in der folgenden Weise: Es wurden gleichzeitig der ein wenig Quecksilber enthaltende Mantel (dessen Stopfen bereits mit einer gewogenen Menge Schmiermittel geschmiert war), der zu untersuchende Stoff und eine Flasche mit einer zu grossen Menge reinen Quecksilbers auf die Wagschale gebracht und auf ein Milligramm genau gewogen. Dann wurde der feste Stoff in den Mantel gebracht, Wasser oder Öl zugefügt — wenn nötig unter Auspumpen der Luft — und vorsichtig aus der Flasche Quecksilber in genügender Menge eingegossen. Nach Schliessen und äusserm Reinigen des Mantels wurde er nochmals zusammen mit der Flasche mit dem Quecksilberrest gewogen. Die Gewichtszunahme des Ganzen ergab das in den Mantel eingefüllte Gewicht an Wasser oder Öl.

Beim Arbeiten mit Pulvern, die Quecksilber nicht beeinflussen, lässt sich die folgende Methodik mit Vorteil benutzen. Es werden gemeinsam gewogen: der Mantel mit etwas Quecksilber, ein zweites Rohr voll Quecksilber, eine kleine Platinscheibe und der geschmierte Stopfen. Das zu untersuchende Pulver wurde dann in den Mantel gebracht und mit Hilfe eines Glasstabes niedergestossen. Oben auf die Pulverschicht wurde das Platinscheibchen gelegt und fest eingepresst, so dass es das Bewegen des Pulvers bei der nachfolgenden Behandlung verhinderte. Dann wurde der unverstöpselte Mantel in den von Fig. 2 dargestellten Apparat eingestellt, in dem A mit trockenem Äther und B mit der Hilfsflüssigkeit (Wasser oder Öl von bekannter Kompressibilität) gefüllt war, die dazu diente, den Druck auf das Pulver zu übertragen. Es wurde dann der Apparat evakuiert und D geschlossen, worauf der Ätherdampf in den Apparat von A aus hinein zog. Nach Schliessen von C wurde der ganze Apparat von neuem evakuiert; dies wurde wiederholt, indem viermal ausgepumpt und wieder mit Ätherdampf gefüllt wurde. Der Zweck dieser Behandlung war, jede Luftspur in den Zwischenräumen durch Ätherdampf zu ersetzen, der sich unter Druck sofort zu verschwindend kleinen Räumen verdichten würde. Zum Schlusse wurde das Gefäss auf 2—3 mm Druck ausgepumpt und die Flüssigkeit von B aus einlaufen gelassen. Nun wurde langsam die Luft wieder zugelassen, wobei immer für das Bestehen einer Flüssigkeitsschicht über dem Pulver gesorgt wurde. Auf diese Weise wurde aller leere Raum durch Wasser oder Öl ausgefüllt. Der Apparat wurde nun herausgenommen und mit einem Stabe die Platinscheibe heruntergedrückt. Dann wurde in den langen engen Arm des Mantels Quecksilber eingefüllt und vom obern Ende dieses Zweiges aus mit Hilfe einer gewöhnlichen Fahrradpumpe Druck gegeben. Auf diese Weise wurde das Quecksilber gezwungen, weitgehend das Öl oder Wasser im Mantel zu verdrängen, so dass der Mantel nunmehr ganz wenig von der Hilfsflüssigkeit enthielt. Nunmehr wurde der geschmierte Stopfen an seinen Platz gebracht und nach dem Abwischen der Mantel von neuem gewogen. Auf diese Weise erhielt man ausreichende Zahlen zur Feststellung der angewandten Gewichte Wasser oder Öl und Pulver. Die Kompression wurde dann in üblicher Weise durchgeführt.

Diese Methodik muss manchmal auch in solchen Fällen angewendet werden, wo das Material feine Sprünge aufweist, die von Luft schwer zu befreien sind, was bei vielen Mineralien und andern Stoffen mit Kristallstruktur häufig zutrifft. Sie wurde bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffen, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, angewendet.

Dieser Ausnahmestoff bedingte in Form des Graphits wegen seiner porösen Struktur eine besonders komplizierte Behandlung. Um Feuchtigkeit, adsorbierte Luft und andere anwesende flüchtige Stoffe zu entfernen, wurde er in ein Hartglasrohr eingeschlossen und im Vakuum einer Sprengelschen Pumpe mehrere Stunden lang auf Rotglut erhitzt. Nach dem Wägen wurde der Kohlenstoff von neuem mehrere Stunden lang der gleichen Behandlung unterworfen. Sodann wurde siedendes Wasser auf den Kohlenstoff laufen gelassen, mit dem er etwa 36 Stunden lang in Berührung blieb. Hierdurch hofften wir, die Luft aus den Poren des festen Körpers zu entfernen und diese mit Wasser anzufüllen. Im Mantel wurde dann möglichst viel von diesem Wasser durch Quecksilber verdrängt und dann die Komprimierung auf übliche Weise durchgeführt. Selbst bei Einhaltung aller dieser Vorsichtsmassregeln war es, wie sich zeigte, unmöglich, für Graphit ganz übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, und es ist deshalb der in der Tabelle angegebene Wert als Maximalwert anzusehen. Offensichtlich enthält der Stoff eine grosse Anzahl Poren von submiskroskopischer Kleinheit, die sich nur unter hohem Druck mit Wasser füllen. Vielleicht bilden sich diese Poren erst beim Druck oder werden wenigstens erst durch das Komprimieren freigelegt.

In den beiden Fällen des Kohlenstoffs und des Siliciums ergaben einige vorläufige Bestimmungen Werte für die Kompressibiliät der Elemente, die etwas kleiner waren, als die in der Tabelle angegebenen es sind. Doch stammen die in der Tabelle gegebenen Zahlen von den letzten und sorgfältigsten Bestimmungen her und wurden aus diesem Grunde daselbst angegeben.

Berechnung der Ergebnisse.

Es sei nun die Aufmerksamkeit auf die Berechnung der Korrektion gelenkt, die für den Druck der kompressibeln, im Mantel um die zu untersuchende Substanz befindliche Flüssigkeit anzubringen ist Es wird diese in ganz analoger Weise durchgeführt, wie wir sie für die ähnliche Korrektion bei den Alkalimetallen benutzten, nur dass im vorliegenden Falle Wasser und nicht Paraffinöl die Hilfsflüssigkeit bildete.

Die Zusammendrückung des Wassers zwischen 100 und 500 Druckeinheiten ist nach unsern Bestimmungen, über die bereits oben berichtet wurde, 0·01642 seiner Menge[1]) oder für 1 g Wasser von 20° 0·01645 ccm. Der Unterschied zwischen dieser Zusammendrückung und derjenigen der gleichen Menge Quecksilber 0·00148 zwischen den gleichen Drucken

[1]) Vgl. S. 106.

ist 0·01497. Da die Dichte des Quecksilbers unter 500 Atmosphären Druck bei 20° 13·57 ist, so würde die Menge von 13·57 . 0·01497 = 0·2031 g Quecksilber mehr in einen Mantel, der neben Quecksilber 1 g Wasser enthielt, getan werden müssen, als in einen nur mit Quecksilber gefüllten — beides über das gegebene Druckgebiet von 400 Einheiten hin. Wenn Wasser die benutzte Hilfsflüssigkeit ist, so nehmen diese Zahlen 1 g und 0·2031 g die Stelle der Werte K_0 und $W_K - W_0$ in der bei den Alkalimetallen für die Berechnung der Ergebnisse angegebenen Gleichung ein. So berechnet sich die Kompressibilität einer Substanz aus den unten gegebenen Zahlen bei Verwendung von Wasser nach der folgenden Gleichung:

$$\beta = \frac{(W - W_0 - 0{\cdot}2031 K) D}{5428 A} + 0{\cdot}00000371,$$

in der:

W = das in den die feste Substanz, Quecksilber und Wasser enthaltenden Mantel für 400 Druckeinheiten zwischen 100 und 500 Druckeinheiten Druck einzubringende Gewicht Quecksilber,

W_0 = das entsprechende Gewicht Quecksilber für den Fall, dass nur Quecksilber anwesend wäre,

K = das Gewicht des anwesenden Wassers,

D = die Dichte des zu untersuchenden Stoffes,

A = das Gewicht der Substanz und

0·00000371 = die mittlere Kompressibilität von Quecksilber zwischen 100 und 500 Druckeinheiten bedeuten.

Als Beispiel sei der Fall des Selens herangezogen: Es wurde bei 2·075 g Wasser und 19·48 g Selen von der Dichte 4·28 in Mantel VII aus der Kurve abgelesen, das 0·696 g Quecksilber einer Druckzunahme bis zum Kontakt von 100 bis 500 kg pro qcm entsprachen. Dies Quecksilbergewicht ist das W in der Gleichung. W_0, die entsprechende Grösse für den Fall, dass nur Quecksilber im Mantel ist, betrug 0·079 (vgl. die Tabelle auf S. 104). Hiernach bekommt die Gleichung die folgende Gestalt:

$$\beta = \frac{(0{\cdot}696 - 0{\cdot}079 - 2{\cdot}031 \,.\, 2{\cdot}075) 4{\cdot}28}{5428 \,.\, 19{\cdot}48} + 3{\cdot}71 \,.\, 10^{-6}$$

oder: $\beta = 0{\cdot}00000116.$

Die für die zu untersuchenden Stoffe bestimmten Zahlen und Ergebnisse sind in der Tabelle S. 110 aufgeführt.

Diskussion der Ergebnisse.

Eine Untersuchung dieser Ergebnisse ist interessant. Zunächst ist zu bemerken, dass, wie vorausgesagt, Kohlenstoff und Silicium kleine Kompressibilitäten haben, obwohl der erste dieser Stoffe einen grössern Wert ergibt, als vorausgenommen war. Silicium hat die niedrigste Kompressibilität, $0{\cdot}16 \, . \, 10^{-6}$, von allen in dieser Reihe von Abhandlungen untersuchten Stoffen.

Zahlen über die Kompressibilität der fünf Nichtmetalle.

Versuchsnummer	Stoff	Substanz-Gewicht	Wasser-gewicht	Zugefügtes Quecksilbergewicht. Bei jedem Gewichte stehen die entsprechenden Drucke					Dichte der Substanz	Nummer des Mantels	Kompressibilität × 10^{-6}
8	*C*	14·1	0·390	0 81	0·0277 150	0·0974 335	0·1612 508	0·615 220	2·26	IX	nicht über 3
9	*C*	14·1	0·390	0 86	0·0286 164	0·0800 301	0·1654 556	0·0496 218	2·26	IX	nicht über 3
13	*Si*	9·613	1·400	0 63	0·0423 120	0·2706 429	0·3366 510	0·1140 217	2·42	IX	nicht über 0·16
14	*SiC*	7·397	0·428	0 86	0·0556 242	0·0974 359	0·1581 535	0·0921 340	3·20	VIII	0·21
15	*P*4rot	12·132	3·707	0 54	0·1575 120	1·0274 459	1·1549 520	0·294 173	2·15	VIII	8·8
16	*S*[1])	17·00	10·9	0 82	1·048 229	2·081 379	3·218 544	0·146 103	2·07	III	12·3
17	*Se*[1])	19·48	2·075	0 102	0·3424 294	0·7353 524	— —	— —	4·28	VII	11·6

Beim Suchen nach einer Antwort auf die Frage, warum der Wert für Kohlenstoff nicht noch kleiner sein sollte, als dieser es ist, fällt eine klare von selbst in die Augen, nämlich die verschiedenen Aggregationszustände der beiden Stoffe. Das Silicium war kompakt und kristallinisch, der Kohlenstoff dagegen eine lockere zerreibliche Masse. Dass der Kohlenstoff in kristallinischem Zustande auch sehr wenig kompressibel ist, lässt sich aus dem Verhalten des Carborundums schliessen, das nur wenig kompressibler als das Silicium selbst ist, obwohl es fast 30% Kohlenstoff enthält. Wenn wir für den Augenblick die Kompressibilität als eine nahezu additive Eigenschaft annehmen (eine Annahme, die nur dann wirklich gilt, wenn, wie in diesem Falle, bei dem Entstehen der Verbindung aus den beiden Elementen keine grosse Volumenänderung statthat), so ist es leicht, aus den Kompressibilitäten von Silicium und Carborundum zu berechnen, dass die Kompressibilität von kristallisiertem Kohlenstoff etwa 0·000 0003, d. h. etwa $^1/_{10}$ derjenigen des Graphits sein muss. Ein Ergebnis von der gleichen Grössenordnung erhält man

---

[1]) Diese zwei Bestimmungen wurden von W. N. Stull gemacht; alle andern von F. N. Brink.

durch Vergleich der linearen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Graphit. Fizeaus' Werte für diese Grössen sind 0·0000012, bzw. 0·0000079. Wenn man annimmt, dass Duprés Gleichung über die Beziehung zwischen Kompressibilität und Ausdehnungskoeffizient:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha' \Delta^2 T'}{\alpha \Delta'^2 T}$$

für ein einzelnes Element gilt, so würde sich die Kompressibilität des Diamants aus derjenigen des Graphits zu etwa 0·0000007 berechnen. Der Mittelwert zwischen diesen beiden Annäherungen, nämlich $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$, mag als zurzeit wahrscheinlichster Wert für die Kompressibilität des Diamanten angenommen werden, bis eine experimentelle Bestimmung möglich ist.

Der Unterschied zwischen wirklich bestimmten Kompressibilitäten der verschiedenen allotropen Zustände eines und desselben Elementes wird zum ersten Male durch Vergleich des oben gebrachten Resultates für roten Phosphor mit dem vor einigen Jahren von Richards und Stull[1]) für weissen Phosphor bestimmten gewonnen.

Der erste dieser Werte wurde gemäss der vorliegenden Untersuchung zu $8{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$ bestimmt, während der andere Wert nach einer ältern Untersuchung (zwischen 100 und 150 Atmosphären Druck) $19{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ ist. Es ist also die Kompressibilität der kompaktern Modifikation des Phosphors kleiner, als die Hälfte derjenigen der weniger kompakten Varietät. Dies ist eine höchst interessante Tatsache, nicht allein für sich selbst als erster Schritt für die Feststellung einer solchen Beziehung — als vielmehr auch in bezug auf die Theorie von den kompressibeln Atomen, mit der sie vollständig übereinstimmt, wie endlich in bezug auf die vorstehende Diskussion über die allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs. Roter Phosphor, der eine kleinere als halb so grosse Kompressibilität hat, ist nur etwa 20% dichter, als weisser Phosphor, während Diamant 36% dichter ist als Graphit. Demgemäss müsste man für Diamant erwarten, dass er nicht mehr als $^1/_4$ so kompressibel sei, wie Graphit. Es wird sofort erhellen — wenngleich dieser Vergleich natürlich nicht mehr als die zu erwartende Grössenordnung des Ergebnisses liefern kann —, dass er die oben für Kohlenstoff gegebenen Näherungswerte stützt und seinerseits noch dazu beiträgt, dem obigen Ergebnisse mehr Gewicht zu geben, als einer blossen Schätzung zuzuerkennen wäre.

---

[1]) Carnegie Institution of Washington Publication Nr. 7, S. 37; vgl. auch Diese Zeitschr. **49**, 1 (1904).

Der Vergleich von Schwefel mit Selen ist interessant, weil trotz der deutlich verschiedenen Atomvolumina dieser beiden Elemente, 15·7 und 18·5, ihre Kompressibilitäten doch fast gleich, nämlich 12·3 und 11·6 sind; ja es liegt der von ihnen gezeigte Unterschied für die Kompressibilitäten sogar in entgegengesetzter Richtung, wie für die Atomvolumina. Unter den Gründen, die diese grössere Kompressibilität des Schwefels bedingen könnten, kann man als wahrscheinlichsten seine geringere Kohäsion, die sowohl durch seine leichte Flüchtigkeit, wie auch durch seine geringe Festigkeit angezeigt werden, annehmen. Wenn man die Theorie von den kompressiblen Atomen als Führer benutzt, so ist es einleuchtend, dass ein Stoff, der von seiten seiner Kohäsion nur einem geringen Binnendrucke unterliegt, durch einen äussern Druck eine grössere Volumenänderung erfahren würde, als ein ähnlicher Stoff, der schon viel zusammengedrückter ist. So liegt der Fall bei Schwefel und Selen. Hierdurch werden nur die aus der am Phosphor gefundenen Tatsache und den für den Kohlenstoff sich ergebenden Folgerungen gezogenen Beweisgründe auf den Vergleich zweier ähnlichen Elemente ausgedehnt, statt dass nur ein Vergleich zweier verschiedener Zustände desselben Elementes in Frage kommt.

Diese Ergebnisse werden in bezug aufeinander und auch in bezug auf die Kompressibilitäten der andern Elemente in einer andern Abhandlung dieser Reihe[1]), sowie auch noch in einer spätern Arbeit über ihre Beziehungen zur Theorie der kompressiblen Atome behandelt werden. Die vorliegende Untersuchung hat lediglich zum Ziel, die Tatsachen so festzustellen, dass sie zu Protokoll genommen werden können.

Es verbleibt nunmehr lediglich, die Resultate auf die drei gewöhnlich benutzten Drucknormen umgerechnet anzugeben:

Mittlere Kompressibilitäten von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel und Selen zwischen 100 und 500 Atmosphären.

Elemente	kg/qcm	Megabaren	Atmosphären
Kohlenstoff, Graphit	0·000003	0·000003	0·000003
Kohlenstoff, Diamant	0·0000005?	0·0000005?	0·0000005?
Silicium	0·00000016	0·00000016	0·00000016
Siliciumcarbid	0·00000021	0·00000021	0·00000021
Roter Phosphor	0·0000088	0·0000090	0·0000091
Weisser Phosphor	0·0000199	0·0000203	0·0000206
Schwefel	0·0000123	0·0000125	0·0000127
Selen	0·0000116	0·0000118	0·0000120

[1]) Vgl. Nr. 4 dieser Folge von Abhandlungen.

Zum Schlusse ist es uns ein Vergnügen, der Carnegie Institution zu Washington unsern Dank für ihre generöse Unterstützung auszusprechen.

Zusammenfassung.

Die Methodik von Richards und Stull zur Bestimmung von Kompressibilitäten wurde auf fünf weitere Nichtmetalle angewendet.

Die Kompressibilität des Siliciums ist, wie bestimmt wurde, nicht grösser als $0{\cdot}16 \cdot 10^{-6}$, womit Silicium das wenigst kompressible von den bislang untersuchten 45 Elementen ist.

Kohlenstoff in Gestalt des Graphits ist, wie gefunden wurde, mit kleinen Poren durchsetzt, die die genaue Bestimmung seiner Kompressibilität erschweren. Trotzdem kann man mit guter Sicherheit von dieser Grösse sagen, dass sie nicht grösser als $3 \cdot 10^{-6}$ ist.

Die Kompressibilität des Carborundums (*SiC*) wurde zu $0{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$ bestimmt, also wenig höher als die des Siliciums. Aus diesen Ergebnissen und andern Kompressibilitäten wird gefolgert, dass die Kompressibilität von Diamant den Wert $0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ nicht sehr übersteigen kann.

Für roten Phosphor wurde die Kompressibilität zu $9{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ bestimmt, was weniger als die Hälfte des für weissen Phosphor gefundenen Wertes ist. Hierdurch werden zum ersten Male Änderungen der Kompressibilität, die durch eine Änderung der allotropen Form bedingt sind, durch einen wirklich ausgeführten Versuch illustriert.

Schwefel und Selen haben, wie gefunden wurde, die Kompressibilität $12{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$, bzw. $11{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Alle diese Werte sind in Megabars ausgedrückt und geben den Mittelwert der Kompressibilitäten zwischen 100 und 500 Megabars.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren.

Von

A. Thiel und **H. Roemer.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Bei den Betrachtungen über die Avidität der Säuren werden in der Regel[1]) einige die Rechnung wesentlich vereinfachende Annahmen gemacht. Die konkurrierenden Säuren werden, soweit schwach gedacht, bei Gegenwart ihrer Neutralsalze als praktisch ungespalten, die Neutralsalze dagegen als vollständig gespalten angesehen; zur weitern Vereinfachung wird noch je ein Äquivalent der beiden Säuren und der Base oder wenigstens Äquivalenz der Base und der einen Säure bei beliebigen Mengen der zweiten Säure angenommen. Aus der Art der eingeführten Rechnungserleichterungen ergibt sich dann aber auch eine nur beschränkte Anwendbarkeit der so gewonnenen Ableitungen.

Wir haben nun den Versuch gemacht, die Leitfähigkeit beliebiger Gemische zweier beliebiger Säuren bekannter Stärke mit beliebigen, aber nicht mehr als äquivalenten Mengen eine Base zu berechnen. Das Ziel der Untersuchung, die Berechnung der vollständigen Leitfähigkeitskurve (Leitfähigkeit als Funktion der zu einem Säuregemisch zugefügten Mengen einer Base), ist nicht erreicht worden, und ebenso ist auch die Lösung der umgekehrten Aufgabe, aus der Gestalt der Leitfähigkeitskurve die Stärke der zweiten Säure, wenn die der ersten bekannt ist, quantitativ zu berechnen, kaum durchführbar. Es sind jedoch die massgebenden Gleichgewichtsverhältnisse auch für den allgemeinsten Fall vollständig entwickelt worden, wobei als einzige, allerdings unentbehrliche Annahme, die nicht in allen Fällen gilt, die vollkommene Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes eingeführt wurde[2]). Für die Berechnung

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 514. van't Hoff, Vorlesungen, I, 130. Abegg, Theorie der elektrolytischen Dissociation (Ahrens: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. VIII), S. 64. Wolf, Diese Zeitschr. **40**, 226 (1902).

[2]) Von Hydrolyse ist abgesehen worden.

einzelner Punkte der Leitfähigkeitskurve und die Prüfung der Rechnung an experimentellen Daten wurde dann zur Vereinfachung der sonst höchst komplizierten Aufgabe angenommen, dass die Dissociationskonstanten der beiden Neutralsalze gleich gesetzt werden können, und dass die beiden Säuren in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Wir nehmen nun Folgendes an:

x Mole der einbasischen Säure HA und y Mole der ebenfalls einbasischen Säure HB sind in dem gemeinsamen Volumen v_0 (in Litern) gelöst. Ihre Dissociationskonstanten, k_1 und k_2, sowie ihre Ionenbeweglichkeiten sind bekannt. Zu dieser Lösung werden Δv Liter einer Lauge gefügt, die z Mole der einsäurigen, starken Base COH im Liter enthält. Bei genügender Verdünnung kann das so entstandene neue Volumen v gleich $v_0 + \Delta v$ gesetzt werden. Die Base verteilt sich nun auf die beiden Säuren, die verschieden stark gedacht sind, so, dass mehr Neutralsalz CA entsteht, wenn HA die stärkere Säure ist, als Neutralsalz CB. Die Dissociationskonstanten dieser beiden Neutralsalze seien k_3 bzw. k_4. Im ganzen sind $z \,.\, \Delta v$ Mole Base verbraucht, mithin ebensoviele Mole Neutralsalz gebildet worden. Wenn davon μ Mole auf das Salz CA, ν Mole auf CB entfallen, so ist $\mu + \nu = z \,.\, \Delta v$, und ferner im vorliegenden Falle $\mu > \nu$. Von HA sind also $x - \mu$ Mole, von HB $y - \nu$ Mole noch unverbraucht.

Die bestehenden elektrolytischen Gleichgewichte sind die folgenden (wobei durch Einschliessung in eckige Klammern, wie üblich, die Konzentrationen der betreffenden Stoffe dargestellt werden):

$$[H^\cdot] \,.\, [A'] = k_1 \,.\, [HA].$$

$$[H^\cdot] \,.\, [B'] = k_2 \,.\, [HB].$$

$$[C^\cdot] \,.\, [A'] = k_3 \,.\, [CA].$$

$$[C^\cdot] \,.\, [B'] = k_4 \,.\, [CB].$$

Werden die in unserm Falle für das Volumen v sich ergebenden Werte:

$$[H^\cdot] = \frac{(x-\mu)\,\alpha_1}{v} + \frac{(y-\nu)\,\alpha_2}{v};$$

$$[A'] = \frac{(x-\mu)\,\alpha_1}{v} + \frac{\mu\,\alpha_3}{v};$$

$$[B'] = \frac{(y-\nu)\,\alpha_2}{v} + \frac{\nu\,\alpha_4}{v};$$

$$[C^\cdot] = \frac{\mu\,\alpha_3}{v} + \frac{\nu\,\alpha_4}{v};$$

$$[HA] = \frac{(x-\mu)(1-\alpha_1)}{v};$$

$$[HB] = \frac{(y-\nu)(1-\alpha_2)}{v};$$

$$[CA] = \frac{\mu(1-\alpha_3)}{v};$$

$$[CB] = \frac{\nu(1-\alpha_4)}{v};$$

eingesetzt, worin mit α_1, α_2, α_3 und α_4 die Dissociationsgrade von HA, HB, CA und CB bezeichnet sind, so erhalten wir:

$$\frac{[(x-\mu)\alpha_1 + (y-\nu)\alpha_2][(x-\mu)\alpha_1 + \mu\alpha_3]}{v} = k_1(x-\mu)(1-\alpha_1). \quad \text{(I)}$$

$$\frac{[(x-\mu)\alpha_1 + (y-\nu)\alpha_2][(y-\nu)\alpha_2 + \nu\alpha_4]}{v} = k_2(y-\nu)(1-\alpha_2). \quad \text{(II)}$$

$$\frac{(\mu\alpha_3 + \nu\alpha_4)[(x-\mu)\alpha_1 + \mu\alpha_3]}{v} = k_3\mu(1-\alpha_3). \quad \text{(III)}$$

$$\frac{(\mu\alpha_3 + \nu\alpha_4)[(y-\nu)\alpha_2 + \nu\alpha_4]}{v} = k_4\nu(1-\alpha_4). \quad \text{(IV)}$$

Dazu kommt, wenn $z \cdot \Delta v (= z \cdot (v - v_0)) = c$ gesetzt wird,:

$$\mu + \nu = c. \quad \text{(V)}$$

Die zur Lösung (wir haben als Unbekannte die sechs Grössen α_1, α_2, α_3, α_4, μ und ν) noch erforderliche 6. unabhängige Beziehung liefert die Betrachtung der Isohydrieverhältnisse.

Die Bedingung, unter der einerseits eine gemeinsame Lösung der beiden Säuren HA und HB, die isohydrisch sind, anderseits eine gemeinsame Lösung der ebenfalls isohydrischen Neutralsalze CA und CB sich ohne Änderung irgend eines Ionisationsgrades vermischen lassen, ist wiederum, wie sich leicht zeigen lässt, die Isohydrie zwischen HA und CA einerseits und HB und CB anderseits[1]. Wir wollen die Isohydrie zweier in sich isohydrischen Elektrolytlösungen als Doppelisohydrie bezeichnen.

In unserm Falle sind $x - \mu$ Mole HA, $y - \nu$ Mole HB, μ Mole CA und ν Mole CB, im Volumen v gelöst, an der Doppelisohydrie beteiligt. Wir können nun v in zwei Teilvolumina, v_1 und v_2, zerlegt denken, von denen das erstere nur die Säuren, das zweite nur die Neutralsalze enthält, so dass $v_1 + v_2 = v$. Ist Doppelisohydrie vorhanden,

[1] Vgl. van't Hoff, Vorlesungen I, 135.

so haben α_1, α_2, α_3 und α_4 dieselben Zahlenwerte, wie in der gemeinsamen Lösung aller vier Stoffe. Galt also vor der Vermischung:

$$\frac{[(x-\mu)\alpha_1+(y-\nu)\alpha_2](x-\mu)\alpha_1}{v_1}=k_1(x-\mu)(1-\alpha_1); \quad \text{a.}$$

$$\frac{[(x-\mu)\alpha_1+(y-\nu)\alpha_2](y-\nu)\alpha_2}{v_1}=k_2(y-\nu)(1-\alpha_2) \quad \text{b.}$$

für das Säuregemisch, ferner:

$$\frac{(\mu\alpha_3+\nu\alpha_4)(\mu\alpha_3)}{v_2}=k_3\mu(1-\alpha_3); \quad \text{c.}$$

$$\frac{(\mu\alpha_3+\nu\alpha_4)(\nu\alpha_4)}{v_2}=k_4\nu(1-\alpha_4) \quad \text{d.}$$

für das Salzgemisch, so haben wir nach der Vermischung:

$$\frac{(x-\mu)\alpha_1+(y-\nu)\alpha_2}{v}\cdot\frac{(x-\mu)\alpha_1+\mu\alpha_3}{v}=k_1\frac{(x-\mu)(1-\alpha_1)}{v}. \quad \text{(a)}$$

$$\frac{(x-\mu)\alpha_1+(y-\nu)\alpha_2}{v}\cdot\frac{(y-\nu)\alpha_2+\nu\alpha_4}{v}=k_2\frac{(y-\nu)(1-\alpha_2)}{v}. \quad \text{(b)}$$

$$\frac{\mu\alpha_3+\nu\alpha_4}{v}\cdot\frac{(x-\mu)\alpha_1+\mu\alpha_3}{v}=k_3\frac{\mu(1-\alpha_3)}{v}. \quad \text{(c)}$$

$$\frac{\mu\alpha_3+\nu\alpha_4}{v}\cdot\frac{(y-\nu)\alpha_2+\nu\alpha_4}{v}=k_4\frac{\nu(1-\alpha_4)}{v}. \quad \text{(d)}$$

Aus a und (a) bzw. c und (c) folgt, dass:

$$\frac{(x-\mu)\alpha_1}{v_1}=\frac{(x-\mu)\alpha_1+\mu\alpha_3}{v}=\frac{\mu\alpha_3}{v_2}$$

sein muss, ebenso aus b und (b) bzw. d und (d), dass:

$$\frac{(y-\nu)\alpha_2}{v_1}=\frac{(y-\nu)\alpha_2+\nu\alpha_4}{v}=\frac{\nu\alpha_4}{v_2}$$

d. h. also, dass in unserm Falle die Konzentration jeder der Anionenarten in den beiden zu vermischenden Lösungen gleich sein muss, wenn keine Änderung eines Ionisationsgrades eintreten, mithin Doppelisohydrie vorhanden sein soll.

Aus:
$$\frac{(x-\mu)\alpha_1}{v_1}=\frac{\mu\alpha_3}{v_2}$$
und:
$$\frac{(y-\nu)\alpha_2}{v_1}=\frac{\nu\alpha_4}{v_2}$$

ergibt sich dann durch Division der ersten Gleichung durch die zweite:

$$\frac{(x-\mu)\alpha_1}{(y-\nu)\alpha_2}=\frac{\mu\alpha_3}{\nu\alpha_4}, \quad \text{(VI)}$$

und dieses ist die gesuchte sechste unabhängige Beziehung, die zur Lösung unserer Aufgabe notwendig war.

Zur Abkürzung setzen wir nun noch:

$$(x - \mu) = \xi; \quad (y - \nu) = \eta; \quad \mu\,\alpha_3 = \beta_3; \quad \nu\,\alpha_4 = \beta_4$$

und erhalten dann folgende Grundgleichungen:

$$(\xi\,\alpha_1 + \eta\,\alpha_2)(\xi\,\alpha_1 + \beta_3) = k_1\,\xi(1 - \alpha_1)\,v. \tag{1}$$

$$(\xi\,\alpha_1 + \eta\,\alpha_2)(\eta\,\alpha_2 + \beta_4) = k_2\,\eta\,(1 - \alpha_2)\,v. \tag{2}$$

$$(\beta_3 + \beta_4)(\xi\,\alpha_1 + \beta_3) = k_3\,(\mu - \beta_3)\,v. \tag{3}$$

$$(\beta_3 + \beta_4)(\eta\,\alpha_2 + \beta_4) = k_4\,(\nu - \beta_4)\,v. \tag{4}$$

$$\mu + \nu = c. \tag{5}$$

$$\frac{\xi\,\alpha_1}{\eta\,\alpha_2} = \frac{\beta_3}{\beta_4}. \tag{6}$$

Die sechs Unbekannten ξ, η, α_1, α_2, β_3 und β_4 werden nun nacheinander eliminiert. Der eingeschlagene Weg ist kurz der folgende: Kombination von (6) mit (2) ergibt:

$$\frac{\beta_4}{\beta_3}(\xi\,\alpha_1 + \eta\,\alpha_2)(\xi\,\alpha_1 + \beta_3) = k_2\,\eta\,(1 - \alpha_2)\,v\,;$$

aus dieser Gleichung und (1) resultiert:

$$\beta_4\,k_1\,\xi - \beta_4 k_1 \xi \alpha_1 = \beta_3 k_2 \eta - \beta_3 k_2 \eta \alpha_2,$$

und kombiniert man diese letzte Gleichung mit (6), so entsteht:

$$\beta_4 k_1 \xi - \beta_4 k_1 \xi \alpha_1 = \beta_3 k_2 \eta - \beta_4 k_2 \xi \alpha_1$$

oder:

$$\beta_4 \xi \alpha_1 (k_2 - k_1) = \beta_3 k_2 \eta - \beta_4 k_1 \xi. \tag{7}$$

In derselben Weise liefern (6) und (4) und deren Kombination mit (3) die Gleichung:

$$\beta_4 k_3 (\mu - \beta_3) = \beta_3 k_4 (\nu - \beta_4)\,; \tag{8}$$

ferner geben (1) und (6):

$$\xi \alpha_1 (\beta_3 + \beta_4)(\xi_4 + \xi_3) = k_1 \beta_3 \xi (1 - \alpha_1) v, \tag{9}$$

und schliesslich (4) und (6):

$$\beta_4 (\beta_3 + \beta_4)(\xi \alpha_1 + \beta_3) = \beta_3 k_4 (\nu - \beta_4) v. \tag{10}$$

In (7) bis (10) sowie (5) haben wir nun also 5 Gleichungen, in denen α_2 nicht mehr vorkommt.

α_1 tritt nur in der Form $\xi\alpha_1$ auf; setzt man $\xi\alpha_1$ zur Vereinfachung $= \gamma$, und für ξ wieder $x - \mu$, für η wieder $y - \nu$, so gehen die Gleichungen (7), (9) und (10) über in (11), (12) und (13):

$$\beta_4 \gamma (k_2 - k_1) = \beta_3 k_2 (y - \nu) - \beta_4 k_1 (x - \mu). \tag{11}$$

$$\gamma (\beta_3 + \beta_4)(\gamma + \beta_3) = \beta_3 k_1 (x - \mu - \gamma) v. \tag{12}$$

$$\beta_4 (\beta_3 + \beta_4)(\gamma + \beta_3) = \beta_3 k_4 (\nu - \beta_4) v. \tag{13}$$

Zur Elimination von γ (und damit von α_1), werden (12) und (13) benutzt. Es ergibt sich:

$$\gamma = \frac{\beta_4 k_1 (x - \mu)}{k_4 \nu - \beta_4 (k_1 + k_4)} \tag{14}$$

Setzt man diesen Wert für γ in die Gleichungen (11) und (12) ein, so erhält man die Gleichungen (15) und (16).

$$\left.\begin{aligned} &\beta_4^2 k_1 (x - \mu)(k_2 - k_4) + \beta_4 k_1 k_4 \nu (x - \mu) + \\ &\qquad + \beta_3 \beta_4 k_2 (y - \nu)(k_4 - k_1) - \beta_3 k_2 k_4 \nu (y - \nu) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$\left.\begin{aligned} &\beta_4 (\beta_3 + \beta_4)[\beta_4 k_1 (x - \mu) + \beta_3 k_4 (\nu - \beta_4) + \beta_3 \beta_4 k_1] - \\ &\qquad - \beta_3 k_4^2 (\nu - \beta_4)^2 v - \beta_3 \beta_4 k_1 k_4 (\nu - \beta_4) v = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Aus (5) und (8) findet man:

$$\mu = \frac{\beta_3 k_4 c + \beta_3 \beta_4 (k_3 - k_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4} \tag{17}$$

sowie nach (5):

$$\nu = c - \mu = \frac{\beta_4 k_3 c + \beta_3 \beta_4 (k_4 - k_3)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}. \tag{18}$$

Setzt man diese Werte in (15) und (16) ein, so resultieren die Gleichungen (19) und (20), in denen als Unbekannte nur noch β_3 und β_4 vorkommen.

$$\left.\begin{aligned} &\beta_4 k_1 (k_2 - k_4)\left[x - \frac{\beta_3 k_4 c + \beta_3 \beta_4 (k_3 - k_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right] + \\ &+ \frac{\beta_4 k_1 k_3 k_4 c + \beta_3 \beta_4 (k_4 - k_3)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\left[x - \frac{\beta_3 k_4 c + \beta_3 \beta_4 (k_3 - k_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right] + \\ &+ \beta_3 k_2 (k_4 - k_1)\left[y - \frac{\beta_4 k_3 c + \beta_3 \beta_4 (k_4 - k_3)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right] - \\ &- \frac{\beta_3 k_2 k_4 [k_3 c + \beta_3 (k_4 - k_3]}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\left[y - \frac{\beta_4 k_3 c + \beta_3 \beta_4 (k_4 - k_3)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

$$\left.\begin{aligned} &(\beta_3 + \beta_4)\left[k_1\left(x - \frac{\beta_3 k_4 c + \beta_3 \beta_4 (k_3 - k_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right) + \right. \\ &\left. + \beta_3 k_1 + \frac{\beta_3 k_3 k_4 (c - \beta_3 - \beta_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right] - \beta_3 k_4^2 v \left[\frac{k_3 (c - \beta_3 - \beta_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4}\right]^2 - \\ &- \frac{\beta_3 k_1 k_3 k_4 v (c - \beta_3 - \beta_4)}{\beta_4 k_3 + \beta_3 k_4} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Man könnte nun die eine der beiden Unbekannten β_3 und β_4 aus einer der beiden Gleichungen ausdrücken und in die andere einsetzen. Die dabei zu lösende Gleichung ist aber mindestens dritten Grades, und die resultierende, endgültige Gleichung mit einer Unbekannten wird

auf jeden Fall so hohen Grades, dass an eine direkte Auflösung nicht zu denken ist.

Eine wesentliche Vereinfachung bringt nun die Annahme, dass die beiden Neutralsalze gleich stark sind, k_3 also $= k_4$ ist, was vielfach wenigstens sehr annähernd erfüllt ist.

Dann wird nach (8)

$$\left.\begin{aligned} \beta_4 &= \beta_3 \frac{v}{\mu} \\ \text{und da } \beta_4 = v\alpha_4,\ \beta_3 &= \mu\alpha_3 \text{ ist,} \\ \alpha_4 &= \alpha_3. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Es sind also zwei binäre Elektrolyte gleicher Ionisationskonstante mit einem gemeinsamen Ion nicht nur, wenn für sich in gemeinsamer Lösung befindlich, gleich stark gespalten, sondern auch bei Gegenwart zweier binärer Elektrolyte mit beliebigen Konstanten, welche ebenfalls ein gemeinsames, anderes, mit dem erstgenannten gemeinsamen Ion gleichsinnig geladenes Ion, sonst aber keine fremden Ionenarten enthalten: **Die beiden gleich starken Neutralsalze CA und CB sind in gemeinsamer Lösung auch bei Gegenwart der beliebig starken Säuren HA und HB gleich stark gespalten.**

Setzt man nun in (19) und (20) $k_4 = k_3$, so resultieren (22) und (23):

$$\left.\begin{aligned} &\beta_4 k_1(k_2 - k_3)\left(x - \frac{\beta_3 c}{\beta_3 + \beta_4}\right) + k_1 k_3\left(x - \frac{\beta_3 c}{\beta_3 + \beta_4}\right)\frac{\beta_4 c}{\beta_3 + \beta_4} + \\ &+ \beta_3 k_2(k_3 - k_1)\left(y - \frac{\beta_4 c}{\beta_3 + \beta_4}\right) - k_2 k_3\left(y - \frac{\beta_4 c}{\beta_3 + \beta_4}\right)\frac{\beta_3 c}{\beta_3 + \beta_4} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

$$\left.\begin{aligned} &(\beta_3 + \beta_4)\left[k_1\left(x - \frac{\beta_3 c}{\beta_3 + \beta_4}\right) + \beta_3 k_1 + \frac{\beta_3 k_3(c - \beta_3 - \beta_4)}{\beta_3 + \beta_4}\right] - \\ &- \frac{\beta_3 k_3^2 v(c - \beta_3 - \beta_4)^2}{(\beta_3 + \beta_4)^2} - \frac{\beta_3 k_1 k_3 v(c - \beta_3 - \beta_4)}{\beta_3 + \beta_4} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Ersetzt man darin wieder [nach (5) und (21)] β_3 durch $\alpha_3\mu$; $\beta_3 + \beta_4$ durch $\alpha_3 c$; β_4 durch $\alpha_3 c - \alpha_3\mu$ und v durch $v_0 + \frac{c}{z}$, so erhält man (24) und (25):

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_3 k_1(k_2 - k_3)(c - \mu)(x - \mu) + k_1 k_3(c - \mu)(x - \mu) + \\ &\quad + \alpha_3 k_2(k_3 - k_1)\mu(y - c + \mu) - k_2 k_3\mu(y - c + \mu) = 0. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

(25) nach μ aufgelöst:

$$\mu = \frac{\alpha_3^2 k_1 c x z}{N}, \quad (25)$$

worin: $N = (1 - \alpha_3)(Ac + B)$ ist. (25a)

A und B haben die Werte:

$$A = \alpha_3(k_1 - k_3)(\alpha_3 z + k_3) + k_3^2. \tag{25b}$$

$$B = k_3 v_0 z[\alpha_3(k_1 - k_3) + k_3]. \tag{25c}$$

Wenn jetzt der Ausdruck für μ (25) in (24) eingesetzt wird, so resultiert:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_3(k_2 - k_3) - \frac{\alpha_3^3(c+x)z k_1(k_2 - k_3)}{N} + \frac{\alpha_3^5 c x z^2 k_1^2(k_2 - k_3)}{N^2} + \\ &+ k_3 - \frac{\alpha_3^2(c+x)z k_1 k_3}{N} + \frac{\alpha_3^4 c x z^2 k_1^2 k_3}{N^2} - \\ &- \frac{\alpha_3^3(c-y)z k_2(k_3 - k_1)}{N} + \frac{\alpha_3^5 c x z^2 k_1 k_2(k_3 - k_1)}{N^2} + \\ &+ \frac{\alpha_3^2(c-y)z k_2 k_3}{N} - \frac{\alpha_3^4 c x z^2 k_1 k_2 k_3}{N^2} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Gleichung (26) enthält als einzige Unbekannte α_3, aber (unter Berücksichtigung von N) bis in der 7. Potenz, so dass sie nach α_3 nicht in gewöhnlicher Weise lösbar ist.

Dagegen ist die Gleichung für c nur quadratisch, und die Berechnung einzelner Werte von c ist möglich, wenn bestimmte Werte für α_3, welche bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren und Neutralsalzen, d. h. für $0 < c < (x + y)$ schätzungsweise zu erwarten sind, in die Gleichung eingesetzt werden.

In dem von uns gewählten Beispiele, bei dem die Rechnung an experimentellen Daten geprüft werden sollte, haben wir äquivalente Mengen der beiden Säuren gewählt, so dass $y = x$ wurde. Für diesen Fall geht (26), umgeformt und nach Potenzen von c geordnet, über in:

$$\left.\begin{aligned} &(1-\alpha_3)A\{A[\alpha_3(k_2 - k_3) + k_3] + \alpha_3^2 z k_3(k_2 - k_1)\}c^2 + \\ &+ \{(1-\alpha_3)[2AB(\alpha_3(k_2 - k_3) + k_3) - \alpha_3^2 A x z k_3(k_1 - k_2) + \\ &+ \alpha_3^2 B z k_3(k_2 - k_1)] - \alpha_3^2 x z[2A k_1 k_2 + \alpha_3 z k_1 k_3(k_2 - k_1)]\}c - \\ &- (1-\alpha_3)B\{\alpha_3^2 x z k_3(k_1 + k_2) - B[\alpha_3(k_2 - k_3) + k_3]\} - \\ &- 2\alpha_3^3 B x z k_1 k_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Wenn so zusammengehörige Werte von α_3 und c gefunden sind, ergibt sich weiter:

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_3 k_1}{k_4 - \alpha_3(k_4 - k_1)} \tag{28}$$

[aus (14) und (21)]:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_1(x-\mu)v}{\mu(x-v)} = \frac{\alpha_1 v(x - c + v)}{(c-v)(x-v)} \tag{29}$$

(aus V und VI).

Durch Einsetzung von V, (21) und (29) in IV erhält man:

$$\nu = \frac{(1-\alpha_3)c v k_4 - \alpha_1\alpha_3 c x + \alpha_1\alpha_3 c^2 - \alpha_3^2 c^2}{\alpha_1\alpha_3 c - \alpha_3^2 c + (1-\alpha_3) v k_4}. \quad (30)$$

Dann kennt man auch μ, das nach V gleich $c - \nu$ ist, sowie α_4 wegen seiner Gleichheit mit α_3 nach (21).

Bezeichnen nun $\lambda_{\infty 1}$, $\lambda_{\infty 2}$, $\lambda_{\infty 3}$ und $\lambda_{\infty 4}$ die Äquivalentleitfähigkeiten von HA, HB, CA und CB bei unendlicher Verdünnung, so ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit eines unserer Gemische:

$$\varkappa = \frac{(x-\mu)\alpha_1\lambda_{\infty 1} + (x-\nu)\alpha_2\lambda_{\infty 2} + \mu\alpha_3\lambda_{\infty 3} + \nu\alpha_4\lambda_{\infty 4}}{1000\left(v_0 + \frac{c}{z}\right)}. \quad (31)$$

Experimentelles.

Wir haben als Gegenstand der experimentellen Prüfung unserer Ableitungen ein Gemisch von Monochloressigsäure und Essigsäure gewählt, weil bei diesem Beispiele die zur Vereinfachung notwendige Bedingung $k_4 = k_3$ (Gleichheit der Stärke der Neutralsalze) nahezu vollkommen erfüllt ist.

Eine wässerige Lösung, die äquivalente Mengen — je ein Millimol — der beiden Säuren enthielt, wurde schrittweise mit verdünnter Natronlauge neutralisiert unter Messung der Leitfähigkeit nach Zusatz bestimmter Mengen der Lauge. Die letztere war $^1/_{10}$-normal und absolut carbonatfrei. Die Neutralisation erfolgte durch Einfliessenlassen der Lauge aus einer Bürette in ein mit luftdicht eingeführtem Rührer versehenes Leitfähigkeitsgefäss[1]) bei der konstanten Temperatur von 25°.

Die folgende Tabelle bringt in der ersten Spalte die zugefügten Kubikzentimeter Lauge, in der zweiten die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers, die dritte endlich die nach Gleichung (31) berechneten Leitfähigkeitswerte.

Die Werte für die reine Säurelösung ($\Delta v = 0$) und für die vollständig neutralisierte Lösung sind in bekannter Weise berechnet.

Bedeutet α_1 wieder den Spaltungsgrad der Monochloressigsäure, α_2 den der Essigsäure, so ergibt sich bei Verwendung auch der übrigen in den vorstehenden Ableitungen gebrauchten Zeichen:

$$\varkappa = \frac{x\alpha_1\lambda_{\infty 1} + y\alpha_2\lambda_{\infty 2}}{1000 v},$$

[1]) Wegen Einzelheiten vergl. H. Roemer, Bestimmung der Basizität durch Titration mittels Leitfähigkeitsmessung mit besonderer Berücksichtigung hydroxylhaltiger aromatischer Verbindungen, Dissertation, Münster 1907.

oder, da ja hier $y = x$ ist:

$$K = \frac{x(\alpha_1 \lambda_{\infty 1} + \alpha_2 \lambda_{\infty 2})}{1000 v}. \tag{32}$$

α_1 und α_2 sind aus den hier geltenden Beziehungen:

$$\frac{x(\alpha_1 + \alpha_2) x \alpha_1}{v} = k_1 x (1 - \alpha_1); \tag{33}$$

$$\frac{x(\alpha_1 + \alpha_2) x \alpha_2}{v} = k_2 x (1 - \alpha_2) \tag{34}$$

zu bestimmen.

Für vollständige Neutralisation gilt einfach, da $k_4 = k_3$, also auch $\alpha_4 = \alpha_3$ ist, ferner $y = x$:

$$\frac{2 x \alpha_3^2}{(1 - \alpha_3) v} = k_3, \tag{35}$$

$$\varkappa = \frac{x \alpha_3 (\lambda_{\infty 3} + \lambda_{\infty 4})}{1000 v}. \tag{36}$$

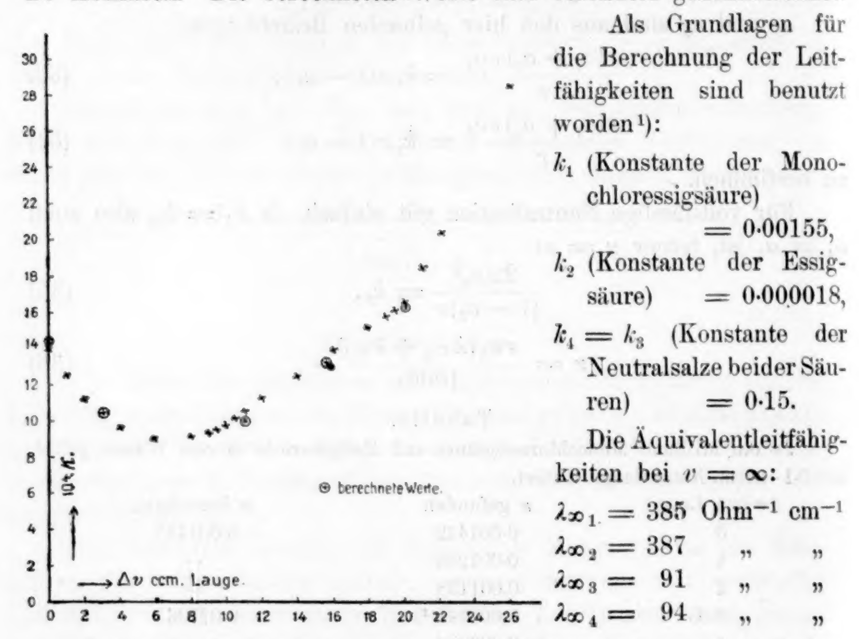
Tabelle.

Je ein Millimol Monochloressigsäure und Essigsäure in 80 ccm Wasser gelöst, mit 0·1-norm. Natronlauge titriert.

Δv ccm Lauge	$\varkappa$ gefunden	$\varkappa$ berechnet
0	0·001412	0·001435
1	0·001263	—
2	0.001138	—
3·03	0.001048 [1]	0·001061
4	0·000976	—
6	0·000910	—
8	0·000920	—
9	0·000949	—
9·5	0·000973	—
10	0·000992	—
10·5	0·001019	—
10·94	0·001050 [1]	0·001015
11	0·001058	—
12	0·001120	—
14	0·001253	—
15·56	0·001369 [1]	0·001341
16	0·001403	—
18	0·001520	—
19	0·001590	—
19·5	0·001622	—
20	0·001680	0·001655
21	0·001864	—
22	0·002054	—
26	0·002864	—
30	0·003567	—

[1]) Graphisch interpolierte Werte.

Die Figur gibt die Resultate der Tabelle in graphischer Darstellung wieder. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind Ordinaten, die Werte von Δv Abszissen. Die berechneten Werte sind besonders gekennzeichnet.



Als Grundlagen für die Berechnung der Leitfähigkeiten sind benutzt worden[1]):

k_1 (Konstante der Monochloressigsäure) $= 0{\cdot}00155$,

k_2 (Konstante der Essigsäure) $= 0{\cdot}000018$,

$k_4 = k_3$ (Konstante der Neutralsalze beider Säuren) $= 0{\cdot}15$.

Die Äquivalentleitfähigkeiten bei $v = \infty$:

$\lambda_{\infty 1} = 385$ Ohm^{-1} cm^{-1}

$\lambda_{\infty 2} = 387$ „ „

$\lambda_{\infty 3} = 91$ „ „

$\lambda_{\infty 4} = 94$ „ „

Die beiden Neutralsalze sind zu starke Elektrolyte, um dem Massenwirkungsgesetze zu gehorchen. Der Wert 0·15 (genauer $k_3 = 0{\cdot}155$; $k_4 = 0{\cdot}14$) gilt für $v = 32$. Diese Verdünnung entspricht ungefähr der vollständig neutralisierten Lösung.

Da den Änderungen der Konstanten bei starken Elektrolyten relativ geringe Änderungen der α-Werte entsprechen, so wurde $k_4 = k_3 = 0{\cdot}15$ versuchsweise als wirkliche Konstante in die Rechnung eingeführt.

$$x = y \text{ ist hier } = 0{\cdot}001;$$
$$z = 0{\cdot}1;$$
$$v = 0{\cdot}08.$$

Die Rechnung ergab im einzelnen folgende Resultate:

1. Reines Säuregemisch ($\Delta v = 0$): (33, 34)

$$\alpha_1^3 - 0{\cdot}899478\,\alpha_1^2 - 0{\cdot}249457\,\alpha_1 + 0{\cdot}125457 = 0.$$
$$\alpha_1 = 0{\cdot}2936.$$

[1]) **Kohlrausch** und **Holborn**, Leitvermögen, 1898; W. **Ostwald**, Diese Zeitschr. **2**, 843 (1888); **3**, 174, 176 (1889); Lehrbuch der Allgem. Chem. 2. Aufl. 1903, II. 1, S. 622, 675, 678. Die in Siemenseinheiten angegebenen Werte **Ostwalds** sind auf Ohm umgerechnet.

Die beiden andern Wurzeln der Gleichung sind unbrauchbar, weil >1 bzw. <0.

$$\alpha_2 = 0{\cdot}004802.$$

$$\varkappa = 0{\cdot}001435 \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}. \qquad (32)$$

2. $\alpha_3 (= \alpha_4)$ angenommen $= 0{\cdot}965$, in (27) eingesetzt, ergibt:

$$c^2 - 0{\cdot}00078600\,c = 0{\cdot}0000001463796;\; c = 0{\cdot}0003031702;$$

der andere Wert ist unbrauchbar, da ν dann negativ wird.

$$v = 0{\cdot}08 + \frac{c}{\varkappa} = 0{\cdot}0830317\,l. \qquad \varDelta v = 3{\cdot}03 \text{ ccm}; \qquad (\text{V})$$

$$\alpha_1 = 0{\cdot}2217; \qquad (28)$$

$$\nu = 0{\cdot}00000624636; \qquad (30)$$

$$\alpha_2' = 0{\cdot}003300; \qquad (29)$$

$$\mu = 0{\cdot}0002969238; \qquad (\text{V})$$

$$\varkappa = 0{\cdot}0010607 \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}. \qquad (31)$$

3. Ebenso wird für $\alpha_3 = 0{\cdot}93$:

$$c^2 - 0{\cdot}00222938\,c = -0{\cdot}00000124216;$$

$$c = 0{\cdot}0010945;$$

$$v = 0{\cdot}0909451\,l; \qquad \varDelta v = 10{\cdot}945 \text{ ccm};$$

$$\alpha_1 = 0{\cdot}1207;$$

$$\nu = 0{\cdot}000157676;$$

$$\alpha_2 = 0{\cdot}0015;$$

$$\mu = 0{\cdot}0009368;$$

$$\varkappa = 0{\cdot}001015 \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}.$$

4. Für $\alpha_3 = 0{\cdot}91$ wird:

$$c^2 - 0{\cdot}00319643\,c = -0{\cdot}00000255253;$$

$$c = 0{\cdot}001556;$$

$$v = 0{\cdot}09556\,l; \qquad \varDelta v = 15{\cdot}56 \text{ ccm};$$

$$\alpha_1 = 0{\cdot}0946;$$

$$\nu = 0{\cdot}000567;$$

$$\alpha_2 = 0{\cdot}00138;$$

$$\mu = 0{\cdot}000989;$$

$$\varkappa = 0{\cdot}001341 \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}.$$

5. Bei vollständiger Neutralisation ($\varDelta v = 20$ ccm) ist $v = 0{\cdot}100\,l$. Im ganzen sind 2 Millimole Neutralsalz ($k_4 = k_3 = 0{\cdot}15$) darin gelöst; die molekulare Verdünnung ist also 50.

Aus der Gleichung

$$\frac{2x\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)v} = k_3 \tag{35}$$

resultiert $\alpha_3 = 0{\cdot}895$.

Dann wird:

$$\varkappa = \frac{x\alpha_3(\lambda_{\infty 3} + \lambda_{\infty 4})}{1000\,v}, \tag{35}$$

worin $x = 0{\cdot}001$ und $v = 0{\cdot}100$ wird, und man findet:

$$\varkappa = 0{\cdot}001655 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung der berechneten Leitfähigkeiten mit den gefundenen lässt nichts zu wünschen übrig (maximale Differenz 3·3%), zumal da die Abweichungen beim Säuregemisch, dem Salzgemisch und den Lösungen aller vier Stoffe sehr nahe gleich sind; sie ist um so bemerkenswerter, als die Berechnung unter der, streng genommen, nicht gültigen Voraussetzung erfolgt ist, dass auch die Neutralsalze dem Verdünnungsgesetze gehorchen. Ein Gang der Abweichungen, der auf die Wirkung der Veränderlichkeit der „Konstante" der Neutralsalze zurückzuführen wäre, ist nicht vorhanden.

Zusammenfassung.

1. Die Berechnung der bei der Verteilung einer einwertigen, starken Base zwischen beliebigen Mengen beliebiger einbasischer Säuren sich einstellenden Gleichgewichte ist ohne vereinfachende Annahmen, abgesehen von der Gleichheit der Stärke der beiden Neutralsalze, aber unter der Voraussetzung der vollkommenen Unterordnung unter das Massenwirkungsgesetz, entwickelt und für äquivalente Mengen der beiden Säuren durchgeführt worden.

2. Die so theoretisch gefundenen Leitfähigkeiten einzelner Säuresalzgemische stimmen für den Fall der Monochloressigsäure und Essigsäure mit den gemessenen Werten gut überein.

Münster, Chemisches Institut der Universität.
Ende Juli 1907.

Bücherschau.

Einführung in die analytische Chemie mit Berücksichtigung der offizinellen anorganischen Präparate. Ein Leitfaden für das chemische Praktikum von G. Lockemann. VIII + 265 S. Heidelberg, C. Winter 1907. Preis M. 7.—.

Statt die üblichen Klagen über die unübersehbare Zahl der Bücher und Büchlein anzustimmen, welche alle sich um die Ehre bewerben, den Anfänger auf dem geradesten und angenehmsten Wege in die Wissenschaft hineinzuführen, möchte der Berichterstatter in dieser Erscheinung gerade ein günstiges Zeichen sehen. Es bedeutet, dass endlich mit dem alten, seit Liebig fast unverändert gebliebenen Schema über die „quali- und quantitative" Analyse gebrochen wird, und ein beweglicherer Rahmen für den inzwischen so unendlich viel reichern Inhalt gesucht wird. Aus den vielen Ansätzen, denen je immer eine bestimmte, wenn auch vielleicht einseitige Lehrerfahrung zugrunde liegt, wird sich ja selbsttätig schliesslich eine Anzahl bester Wege ergeben. Es ist dabei weder zu wünschen, noch zu erwarten, dass hierbei wieder eine Gleichartigkeit entsteht, wie sie früher bestanden hat; vielmehr wird der gewählte Weg weitgehend von dem besondern Charakter des Lehrers, bzw. Verfassers abhängen. Aber ein gewisser Stamm von Begriffsentwicklungen und technischen Methoden wird sich immerhin herausbilden, die dann individuell geordnet und verwendet werden mögen.

Zu diesen Begriffsentwicklungen wird hoffentlich künftig die sorgfältige Definition von Gemenge, Lösung und reinem Stoff gehören. Auch in dem vorliegenden, sonst offensichtlich mit grossem Bedacht geschriebenen Buche wird die Kenntnis dieser Begriffe vorausgesetzt, und dennoch darf man eins gegen hundert wetten, dass ein ganzes Laboratorium voll vorgeschrittener Praktikanten sie nicht ohne Irrtümer und Schwierigkeiten, wenn überhaupt würde definieren können, wenn man einmal einen solchen Versuch anstellte. Die eigentümlichen und schwer erklärlichen Schwierigkeiten, welche gerade der Anfänger in unserer Wissenschaft empfindet, rühren zum allergrössten Teil von dieser Unterlassung her.

Das vorliegende Buch beginnt ganz rationell mit einer Beschreibung des Handwerkszeuges (Bunsenbrenner, Glas und Porzellan, Filter usw.) und geht dann zu der Beschreibung von experimentellen Übungen über, welche nach Elementen geordnet sind und daher eine repetitorische Einübung der Vorlesung darstellen Vielleicht liesse sich hierin schon reformatorisch vorgehen, indem der Inhalt der Vorlesung in anderer Anordnung (z. B. nach der Einfachheit und Komplikation der Reaktionen, nach dem Phasengesetz u. dgl.) durchgenommen würde. Dies hat eine gewaltige Wirkung im Sinne einer Befreiung der Kenntnisse von zufälligen Zusammenhängen und Schranken. Den dritten Teil bildet der Gang der qualitativen Analyse.

Da es heutzutage erfreulicherweise bereits selbstverständlich ist, dass ein derartiges Buch vom Standpunkt der Ionenlehre aus geschrieben wird, so braucht nur erwähnt zu werden, dass dies auch hier der Fall ist. Da ferner das Buch aus dem Laboratorium Ernst Beckmanns stammt, so ist es selbstverständlich,

dass die experimentellen Anweisungen darin nicht nur allseitig erprobt sind, sondern auch allerlei praktische Kleinigkeiten enthalten, die nicht oder wenig bekannt sind. *W. O.*

Hydrates in aqueous solution. Evidence for the existence of hydrates in solution, their approximate composition, and certain spectroscopic investigations bearing upon the hydrate problem by Harry C. Jones with the assistance of F. H. Getman, H. P. Basset, L. McMaster, H. S. Uhler. VIII + 264 S. Washington DC, Carnegie Institution of Washington 1907.

Dieser stattliche Band enthält eine Zusammenstellung der bekannten Arbeiten des Verfassers und seiner Schüler, vorwiegend über die Leitfähigkeiten und Gefrierpunkte konzentrierterer Lösungen unter Mitteilung des ganzen Beobachtungsmaterials. Vorausgeschickt und eingeschaltet sind zahlreiche Zusammenfassungen und allgemeine Erörterungen.

Die experimentellen Untersuchungen, über welche hier berichtet wird, haben im Laufe der Zeit unter ihrem unermüdlichen Führer einen solchen Umfang angenommen, dass die Fachzeitschriften sie nicht mehr in extenso aufnehmen können. So wird man den stattlichen Band doppelt willkommen heissen, der das gesamte Material in bequem zugänglicher Form enthält. Haben doch die Messungen unter allen Umständen dauernde Bedeutung, welche Auffassung man auch zu ihrer innern Verbindung entwickeln mag. *W. O.*

The electrolytic dissociation theory by R. Abegg, transl. by C. L. von Ende. VIII + 180 S. New York, J. Wiley & Sons; London, Chapman & Hall 1907. Preis $ 1.25.

Dies ist ein weiteres Beispiel, in welchem Masse sich die amerikanischen Fachgenossen um die Einführung und Verbreitung des neuen chemischen Wissens bemühen und sich dabei unabhängig machen von den Vermittlerdiensten, welche bezüglich der fremden Literatur früher über England gingen. An früherer Stelle (Bd. XLV, S. 722) ist über das deutsche Original berichtet worden. Änderungen scheinen diesem gegenüber nicht vorgenommen worden zu sein. *W. O.*

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von C. Friedheim. 18. bis 29. Lieferung. Heidelberg, C. Winter 1906—1907. Preis M. 1.80 (Einzelpreis M. 3.—).

Die vorliegenden Lieferungen bilden Fortsetzungen der mehrern, gleichzeitig begonnenen Bände und geben Zeugnis für das schnelle Vorschreiten des Unternehmens, dessen allgemeiner Charakter bereits bei früherer Gelegenheit beschrieben worden ist. *W. O.*

O. D. Chwolson, Traité de physique, trad. par E. Davaux avec de notes sur la physique théorique par E. et F. Cosserat. I, 3. S. 561—872. Paris, A. Hermann 1907.

Dieses Werk ist bereits nach seinen verschiedenen Ausgaben so oft erwähnt worden, dass eine neue eingehende Betrachtung nicht erforderlich ist. Der vorliegende dritte Teil des ersten Bandes behandelt den flüssigen und den festen Zustand; auch ein Kapitel über den kolloidalen Zustand ist nicht vergessen. *W. O.*

Umriss
eines neuen Systems der chemischen Thermodynamik.

Von

Gilbert Newton Lewis[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

In der raschen Entwicklung der theoretischen Chemie, während welcher die beiden Energiegesetze eine so wichtige Rolle gespielt haben, sind zwei thermodynamische Methoden vielfach benutzt worden. Die erste, von Gibbs, Duhem, Planck u. a. angewendet, gründet sich auf die Fundamentalgleichungen der Entropie und des thermodynamischen Potentials; die zweite, u. a. von van 't Hoff, Ostwald, Nernst und Arrhenius angewendet, besteht in der direkten Anwendung des sogenannten Kreisprozesses auf spezielle Probleme.

Die erste Methode ist allgemein und genau und ist mit Vorliebe von Mathematikern und Physikern benutzt worden, denen die Anwendung der Potentialtheorie in der Mechanik schon geläufig war. Unglücklicherweise besteht aber, ausser im Namen, wenig Ähnlichkeit zwischen dem physikalisch-chemischen und dem mechanischen Gleichgewicht, und aus diesem Grunde wohl hat sich die Methode der Mehrzahl der Chemiker nicht zu empfehlen vermocht. Es muss zugestanden werden, dass wir der zweiten Methode fast alle Fortschritte verdanken, die während der letzten 30 Jahre durch Anwendung der Thermodynamik auf chemische Probleme gemacht worden sind, und dass diese zweite Methode von Forschern und in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie jetzt hauptsächlich gebraucht wird.

Indessen ist die Anwendung dieser Methode unsystematisch und häufig ungenau gewesen, und sie hat eine grosse Anzahl unzusammenhängender Gleichungen, grossenteils von approximativem Charakter hervorgebracht. Eine Durchsicht irgend eines Lehrbuches der physikalischen Chemie zeigt, dass die Mehrzahl der Gesetze und Gleichungen, die durch Anwendung der Thermodynamik erhalten worden sind, durch

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

die Annahme charakterisiert sind, dass ein Dampf sich wie ein vollkommenes Gas oder eine Lösung wie eine vollkommene Lösung verhält[1]). Als Beispiele wären zu erwähnen das Massenwirkungsgesetz, das Gesetz der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur, das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung durch einen gelösten Stoff, das Nernstsche Gesetz für die E. K einer Konzentrationskette und viele andere gleichwichtige Verallgemeinerungen.

Es ist wahrscheinlich, dass kein einziges dieser Gesetze jemals streng zutrifft. Als Annäherungen an die Wirklichkeit sind sie von grösstem Nutzen gewesen. Jetzt aber, da ihre Nützlichkeit erwiesen ist, kann das Interesse einer fortschreitenden Wissenschaft nicht auf ihren anerkannten Triumphen ruhen, sondern muss sich der Untersuchung ihrer Ungenauigkeiten und Grenzen zuwenden. Aus dem Studium der Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen hat sich eines der interessantesten Kapitel der physikalischen Chemie entwickelt. So lassen sich auch von der Untersuchung der Abweichungen von einem Gesetz, wie demjenigen der Massenwirkung, Resultate von hohem Werte erwarten.

Für solche genauere Untersuchungen genügen die alten angenäherten Gleichungen der thermodynamischen Chemie nicht mehr. Wir müssen uns entweder den genauen, aber ziemlich schwer fasslichen Gleichungen der Entropie und des thermodynamischen Potentials zuwenden oder die im allgemeinern Gebrauch befindlichen Methoden so umgestalten, dass sie genau werden. Letzteres strebt die vorliegende Abhandlung an. Sie zielt darauf ab, durch geläufige Methoden eine systematische Reihe thermodynamischer Gleichungen zu entwickeln, welche in der Form den jetzt gebräuchlichen ganz ähnlich, dennoch streng genau sind.

Die folgende Entwicklung ist notwendigerweise kurz und gedrängt, aber ich hoffe trotzdem, sie jedem Chemiker verständlich zu machen, der mit den einfachern Grundlagen der elementaren Differential- und Integralrechnung vertraut ist.

Das Entweichungsbestreben.

Die Bedeutung des Ausdrucks „Entweichungsbestreben“ (escaping tendency) lässt sich durch eine Analogie aus einem andern Zweige der angewandten Thermodynamik, der Wärmetheorie, erläutern.

Der Begriff der Temperatur verdankt seine Nützlichkeit der Exi-

---

[1]) Wir können von einer vollkommenen Lösung sprechen, wie wir von einem vollkommenen Gase sprechen, nämlich einer solchen Lösung, die den Gesetzen einer unendlich verdünnten Lösung gehorcht.

stenz zweier Grundgesetze des Wärmeaustausches. Wenn zwei Körper zusammengebracht werden, und kein Wärmeübergang vom einen zum andern eintritt, so sagt man, dass die beiden Körper von gleicher Temperatur seien; wenn dagegen ein solcher Übergang stattfindet, so sagt man von dem Wärme verlierenden Körper, dass er von höherer Temperatur sei als der andere. Die beiden Temperaturgesetze sind die folgenden. Zwei Körper, die dieselbe Temperatur besitzen, wie ein dritter, haben die gleiche Temperatur. Wenn ein Körper *A* eine höhere Temperatur besitzt als der Körper *B*, so hat er auch eine höhere Temperatur, als jeder andere Körper von der gleichen Temperatur wie *B*.

Dies sind keine selbstverständlichen Wahrheiten, sondern empirische Gesetze. Wenn sie nicht bestehen würden, würde der Begriff der Temperatur jeden Wert verlieren. Die Temperatur bestimmt die Verteilung der Energie in einem System, und wir können die Temperatur eines Körpers als Mass für das Bestreben seiner innern Wärme, in andere Körper zu entweichen, betrachten.

Die Chemie besitzt zwei Gesetze, die in jeder Hinsicht den Gesetzen des Wärmeaustausches analog sind. Wenn ein System aus mehrern Teilen, *A*, *B*, *C*, *D*, besteht, die eine gewisse Art von Molekülen, X, enthalten, so sind die beiden Grundgesetze für die Verteilung von *X* im System die folgenden. 1. Wenn beim Zusammenbringen der Phasen *A* und *B* kein Übergang von *X* aus der einen Phase in die andere stattfindet, und wenn das gleiche von *A* und *C* gilt, so wird beim Zusammenbringen von *B* und *C* ebenfalls kein Übergang eintreten. 2. Wenn *X* aus der Phase *D* in die Phase *A* übergeht, falls diese beiden Phasen zusammengebracht werden, so wird es auch von *D* nach *B* oder nach *C* oder in jede andere Phase übertreten, welche hinsichtlich des Stoffes *X* mit *A* im Gleichgewicht steht. Es ist klar, dass diese beiden Gesetze unmittelbar aus den beiden Grundgesetzen der Thermodynamik folgen, denn wenn sie nicht richtig wären, könnte ein System konstruiert werden, mit dessen Hilfe sich ein Perpetuum mobile erzielen liesse.

Das Entweichungsbestreben einer gegebenen Molekelart in einem gegebenen Zustand ist daher analog der Temperatur, und die beiden Gesetze des Entweichungsbestrebens sind die folgenden. Wenn das Entweichungsbestreben einer gegebenen Molekelart *X* in zwei Phasen das gleiche ist, so wird *X* nicht von selbst aus der einen Phase in die andere gehen. Ist das Entweichungsbestreben von *X* in der einen Phase grösser, so wird *X* in die andere Phase übergehen, wenn beide Phasen zusammengebracht werden.

Wir wollen die Bedeutung des Entweichungsbestrebens durch ein Beispiel erläutern. Wenn in einer reinen Flüssigkeit eine kleine Menge eines andern Stoffes aufgelöst wird, so wird der Dampfdruck der Flüssigkeit vermindert, ihr Gefrierpunkt erniedrigt, ihr Siedepunkt erhöht, ihre Löslichkeit in einem andern Lösungsmittel vermindert[1]). All diese Gesetze sind in dem einfachen Satz inbegriffen, dass das Entweichungsbestreben des Lösungsmittels durch Zugabe des gelösten Stoffes erniedrigt wird.

Der Begriff der Temperatur war lange vor Auffindung einer zweckmässigen Temperaturmessmethode verstanden worden. Dann wurde das Quecksilberthermometer erfunden, später das Gasthermometer, und schliesslich besitzen wir in der absoluten thermodynamischen Temperaturskala das ideale Temperaturmass. So ist auch in Wirklichkeit der Begriff des Entweichungsbestrebens, obgleich nicht ausdrücklich formuliert, stillschweigend anerkannt und benutzt worden, und als Mass des Entweichungsbestrebens ist der Dampfdruck verwendet worden. Wenn nun alle Dämpfe den Gesetzen eines vollkommenen Gases gehorchen würden, liesse sich wahrscheinlich kein besseres Mass finden. Dies trifft aber nie streng zu, und je mehr sich der Dampf von den idealen Bedingungen entfernt, um so weniger befriedigend erfüllt der Dampfdruck die Anforderungen eines Masses für das Entweichungsbestreben. Durch Einführung eines zweckmässigern Masses für das Entweichungsbestreben können wir ähnliche Vorteile erzielen, wie diejenigen, welche sich aus dem Ersatz der Quecksilbertemperaturskala durch die absolute thermodynamische Skala ergaben.

Ein derartiges Mass für das Entweichungsbestreben habe ich in einer frühern Abhandlung[2]) beschrieben und benutzt. Es wurde Fugazität (fugacity) genannt und so definiert, dass die Fugazität eines vollkommenen Gases gleich seinem Drucke sei. Die Fugazität eines vollkommenen Gases dagegen weicht vom Gasdrucke um einen um so grössern Betrag ab, je weniger das Gas den Gasgesetzen gehorcht.

Der Begriff der Fugazität entwickelt sich demnach aus dem Gebrauch des Dampfdruckes als Mass für das Entweichungsbestreben.

---

[1]) Desgleichen wird auch das Bestreben der Flüssigkeit, an chemischen Reaktionen teilzunehmen, erniedrigt, aber bis zu einem spätern Abschnitt dieser Abhandlung soll sich unsere Erörterung auf Vorgänge beschränken, in welchen eine gegebene Molekelart ohne jede andere Veränderung aus einer Phase in die andere übergeht.

[2]) Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge, Diese Zeitschr. **38**, 205 (1901); Proc. Amer. Acad. **37**, 49 (1901).

Wenn ein Stoff mit seinem Dampf im Gleichgewicht steht, so muss die Fugazität, damit sie die Gesetze des Entweichungsbestrebens erfüllt, in beiden Phasen gleich sein. Die Fugazität eines Stoffes ist daher gleich seinem Dampfdruck, wenn sich der Dampf wie ein vollkommenes Gas verhält. In nicht sehr exakter Ausdrucksweise können wir sagen, dass die Fugazität eines Stoffes gleich dem Dampfdruck sei, den der Stoff haben würde, wenn sein Dampf ein vollkommenes Gas wäre. Es ist in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden, dass für einen gegebenen Stoff in einem gegebenen Zustand die Fugazität eine bestimmte Eigenschaft ist, deren numerischer Wert in den meisten Fällen leicht bestimmt werden kann, und welche wohl dazu geeignet ist, als Mass für das Entweichungsbestreben zu dienen.

In vielen thermodynamischen Gleichungen ist es zweckmässig, Konzentrationen statt Drucken zu verwenden. In gleicher Weise werden wir es wünschenswert finden, ausser der Fugazität, die die Dimension eines Druckes hat, eine andere Grösse einzuführen, die die Dimension einer Konzentration besitzt. Diese Grösse wollen wir die Aktivität (activity) nennen und mit ξ bezeichnen. Die Aktivität wird in Ausdrücken der Fugazität Ψ durch folgende Gleichung definiert:

$$\xi = \frac{\psi}{RT}, \tag{1}$$

wo R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Da die Fugazität eines vollkommenen Gases gleich seinem Drucke ist, so ist klar, dass die Aktivität eines vollkommenen Gases gleich seiner Konzentration ist. Wenn R seinen gewöhnlichen Wert hat, wird ξ in Molen pro Liter angegeben.

Sowohl die Fugazität als auch die Aktivität sind wohl dazu geeignet, ein Mass für das Entweichungsbestreben abzugeben. In der Tat sind für isotherme Änderungen die Gleichungen, in welche die beiden Grössen eingehen, in der Regel identisch. Da indessen die Gleichungen für die Änderung der Fugazität mit der Temperatur etwas weniger einfach sind als diejenigen für die Aktivität, so werden wir die letztere Grösse für unsere vorliegenden Zwecke wählen. Wir werden mit einer einfachen Definition der Aktivität beginnen und dann zeigen, dass die Änderung der Aktivität mit den Variabeln, welche den Zustand des Systems bestimmen, durch eine Reihe genauer Gleichungen ausgedrückt werden kann, welche von der gleichen Form sind, wie die bekannten angenäherten Gleichungen für den Dampfdruck, die Löslichkeit usw.

Wegen der weiten Ausdehnung dieses Unternehmens sollen unsere Betrachtungen auf diejenigen Systeme beschränkt bleiben, die durch die Temperatur, den Druck und die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen vollkommen bestimmt sind. Wie die Überlegungen erweitert werden können, um auch andere Variable, wie die Oberflächenspannung, einzuschliessen, ist in der vorhergehenden Abhandlung angedeutet worden.

Grundgesetze und -annahmen.

Die folgenden Ausführungen basieren auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und auf dem Gesetz, dass jedes Gas und jede Lösung mit abnehmender Konzentration dem Verhalten des vollkommenen Gases, resp. der vollkommenen Lösung als Grenze zustrebt. Ausserdem werden wir die folgenden Definitionen der Aktivität benutzen.

Wenn die Aktivität eines Stoffes in zwei Phasen dieselbe ist, so wird dieser Stoff nicht von selbst aus der einen Phase in die andere übergehen.

Wenn die Aktivität eines Stoffes in einer Phase grösser ist, als in einer andern, so wird dieser Stoff aus der einen Phase in die andere übergehen, wenn beide zusammengebracht werden.

Die Aktivität eines vollkommenen Gases ist gleich seiner Konzentration.

Die Aktivität eines gelösten Stoffes in einer vollkommenen Lösung ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck proportional der Konzentration.

Wir werden sehen, dass diese Sätze zur Definition der Aktivität einer Substanz in einem beliebigen Zustand ausreichen und uns, abgesehen von aussergewöhnlichen Fällen, befähigen, den numerischen Wert der Aktivität zu berechnen.

Weitere Annahmen sind nicht nötig, da wir aber mehr Wert auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate, als auf die mathematische Strenge der Methode, nach welcher sie bewiesen werden, legen, werden wir die folgenden Hilfsannahmen machen.

1. Für jede Molekelart wollen wir annehmen, dass sich ein ideales Lösungsmittel finden (oder denken) lässt, in welchem sich diese Molekelart bei allen Konzentrationen bis zu derjenigen der Sättigung zu einer vollkommenen Lösung auflösen lässt.

2. Wir können weiter annehmen, dass das gewählte ideale Lösungsmittel ein solches ist, das weder Zu- noch Abnahme des Volumens erfährt, wenn die fragliche Substanz bei konstanter Temperatur und konstantem Druck darin aufgelöst wird. Mit andern Worten, das Volumen

der idealen Lösung ist dasselbe, wie dasjenige des darin enthaltenen idealen Lösungsmittels[1]).

3. Bei der Behandlung von Gemischen wird von allen Arten von halbdurchlässigen Wänden (wirklichen sowohl wie gedachten) Gebrauch gemacht werden, deren Verwendung zweckdienlich erscheint.

Wahrscheinlich kann in keinem Falle das ideale Lösungsmittel oder die vollkommen halbdurchlässige Wand wirklich gefunden werden. Sie werden als zweckmässige Fiktionen zur Erlangung von Resultaten verwendet werden, die ohne deren Hilfe, aber auf weniger einfache Weise erzielt werden könnten.

Gleichungen einer Lösung in dem idealen Lösungsmittel.

Wir wollen den Dampf eines Stoffes X zusammen mit einer Lösung von X in einem idealen Lösungsmittel betrachten. Aus den im vorhergehenden Abschnitte angeführten Gesetzen kann leicht bewiesen werden, dass, wenn die Menge von X vermindert wird, und die Lösung und der Dampf weniger konzentriert werden, sich das Verhältnis der Konzentrationen von X in den beiden Phasen einem konstanten Wert nähert[2]). Mit andern Worten, wenn c die Konzentration von X in der Lösung, c' die Konzentration im Dampfe darstellt, dann ist bei unendlicher Verdünnung:

$$c' = \varrho c,$$

wo ϱ für konstante Temperatur konstant ist. Man kann ϱ den Verteilungskoeffizienten zwischen Lösung und Dampf bei unendlicher Verdünnung nennen. Der obige Satz ist lediglich der genaue Ausdruck des Henryschen Gesetzes.

Da die beiden Phasen im Gleichgewicht erhalten werden, muss die Aktivität von X in beiden Phasen immer die gleiche sein, d. h.:

$$\xi = \xi'.$$

Bei unendlicher Verdünnung wird der Dampf von X ein vollkommenes Gas, und nach der Definition wird:

$$\xi' = c'.$$

[1]) Diese Annahme ist von untergeordneter Bedeutung und ist nur eingeführt worden, um einen Teil der mathematischen Ableitung zu vereinfachen. Sie kann ohne wesentliche Änderung der folgenden Überlegungen weggelassen werden.

[2]) Da es unsere Absicht ist, eine Reihe genauer Gleichungen zu entwickeln, nicht aber zu viel Gewicht auf die formale Strenge zu legen, mit der diese Gleichungen erhalten werden, so wird es nicht erforderlich sein, den Beweis von Sätzen zu wiederholen, die schon anderwärts bewiesen worden sind, und die leicht auf Grund bekannter Methoden erhalten werden können.

Daher wird bei unendlicher Verdünnung:

$$\xi = c' = \varrho c.$$

ξ ist die Aktivität von X in dem idealen Lösungsmittel, und c ist seine Konzentration, und nach der Definition ist für alle Konzentrationen, die wir betrachten wollen, ξ proportional mit c. Daher ist im allgemeinen und nicht nur für unendliche Verdünnung eine der Grundgleichungen für die ideale Lösung:

$$\xi = \varrho c. \tag{2*[1]}$$

Hieraus kann eine andere nützliche Gleichung abgeleitet werden. Für die ideale Lösung gibt uns der osmotische Druck Π die Gleichung:

$$\Pi = cRT,$$

daher:

$$\xi = \frac{\varrho \Pi}{RT}. \tag{3*}$$

Die Grösse ϱ variiert mit der Temperatur. Um das Gesetz dieser Änderung zu ermitteln, wollen wir nochmals das Gleichgewicht bei unendlicher Verdünnung zwischen dem Dampf von X und der Lösung von X in dem idealen Lösungsmittel betrachten.

Da wir es hier mit einer idealen Lösung und einem vollkommenen Gase zu tun haben, kann die folgende spezielle Form der van 't Hoffschen Gleichung durch geläufige Methoden als ganz genau bewiesen werden:

$$\frac{d \ln \varrho}{dT} = \frac{U_{[IV]}}{RT^2}, \tag{4}$$

wo ln den natürlichen Logarithmus bedeutet und $U_{[IV]}$[2]) die Zunahme der innern Energie ist, wenn ein Mol von X aus dem idealen Lösungsmittel in den unendlich verdünnten Dampf übergeht.

Mit Hilfe dieser Gleichungen sind wir jetzt imstande, ein systematisches Studium der Gesetze des physiko-chemischen Geschehens zu unternehmen. Es ist zu beachten, dass aus jeder einzelnen der folgenden genauen Gleichungen unmittelbar zwei wichtige angenäherte Gleichungen erhalten werden können; die eine für die Löslichkeit, indem man für die Aktivität die Konzentration einer gesättigten Lösung substituiert, und eine für den Dampfdruck, indem man an Stelle der Aktivität die Konzentration des gesättigten Dampfes setzt.

---

[1]) Numerierte Gleichungen, wie diejenigen der idealen Lösung, die nur unter besondern Bedingungen gültig sind, werden mit einem Sternchen bezeichnet werden.

[2]) Da es notwendig sein wird, das Symbol U für verschiedene Änderungen der innern Energie zu benutzen, so wird ein bestimmter Wert von U durch die Zahl der Gleichung, in der er zuerst auftritt, bezeichnet werden.

Der Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Aktivität eines einfachen Stoffes.

Wir betrachten eine reine Substanz in einem beliebigen Zustand, fest, flüssig oder gasförmig, und wir wollen die Beeinflussung seiner Aktivität erstens durch eine Druckänderung bei konstanter Temperatur und zweitens durch eine Temperaturänderung bei konstantem Druck ermitteln.

Da die hier abzuleitenden Gleichungen Spezialfälle von (9) und (10) sind, für welche ein vollständiger Beweis in einem spätern Abschnitt gegeben werden wird, wird hier eine weniger gründliche Ableitung genügen. In der frühern Abhandlung wurde eine Formel (Gleichung 14) für den Einfluss des Druckes auf die Fugazität eines reines Stoffes erhalten, nämlich:

$$\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT},$$

wo Ψ die Fugazität und v das Molekularvolumen bedeutet. Durch Kombination dieser Gleichung mit Gleichung (1) der vorliegenden Abhandlung finden wir, da RT konstant ist:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT}. \tag{5}$$

Dies ist eine vollkommen allgemeine Gleichung für den Einfluss des Druckes auf die Aktivität eines reinen Stoffes. Da das zweite Glied dieser Gleichung immer eine positive Grösse ist, so ist klar, dass eine Zunahme des Druckes immer eine Zunahme der Aktivität verursacht.

Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, wollen wir den Stoff X in Berührung mit seiner gesättigten Lösung in einem idealen Lösungsmittel betrachten. Die Löslichkeit, gemessen durch den osmotischen Druck Π, ändert sich mit der Temperatur nach der wohlbekannten Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{RT^2}, \tag{6*}$$

welche, da es sich um eine ideale Lösung handelt, als ganz genau erwiesen werden kann. Q ist die Gesamtwärme, die bei der reversiblen Auflösung von einem Mol von X in dem idealen Lösungsmittel absorbiert wird. Sie ist offenbar die Summe dreier Grössen, der Zunahme der innern Energie, der geleisteten osmotischen Arbeit und der gegen den äussern Druck P geleisteten Arbeit. (Nach einer unserer Grundannahmen ändert sich das Volumen des idealen Lösungsmittels nicht durch Auflösung von X.) Die erste der obigen Grössen wollen wir

$U_{[VII]}$ nennen, die zweite ist nach dem van 't Hoffschen Satz gleich RT, und die dritte ist gleich $-Pv$, wenn v das Molekularvolumen von reinem X bedeutet. Wir können daher Gleichung (6) in der Form:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial T}\right)_P = \frac{U_{[VII]} + RT - Pv}{RT^2} \tag{7*}$$

schreiben.

Nun ist die Aktivität ξ von X in reinem Zustand immer gleich derjenigen in der gesättigten Lösung. Diese letztere Aktivität steht mit Π in der durch Gleichung (3) gegebenen Beziehung:

$$\Pi = \frac{\xi RT}{\varrho}.$$

Durch Substitution dieses Wertes von Π in Gleichung (7) erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln \varrho}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{T} = \frac{U_{[VII]} + RT - Pv}{RT^2}.$$

Substituieren wir für den zweiten Ausdruck den Wert aus Gleichung (4), und vereinfachen wir, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{U_{[VII]} + U_{[IV]} - Pv}{RT^2}.$$

$U_{[VII]}$ ist die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol von X in dem idealen Lösungsmittel aufgelöst wird, und $U_{[IV]}$ die Zunahme, wenn es aus dieser Lösung in den Zustand unendlich verdünnten Dampfes übergeht. Die Summe dieser beiden Grössen ist die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol von X verdampft, und der Dampf unendlich ausgedehnt wird, mit andern Worten, sie ist die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol X in das Vakuum verdampft. Diese wichtige Grösse, welche wir der Kürze halber die ideale Verdampfungswärme nennen können, soll durch Υ bezeichnet werden. Substituieren wir dieses Symbol in der letzten Gleichung, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2}. \tag{8}$$

Dies ist die allgemeine Gleichung für den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität einer reinen, festen, flüssigen oder gasförmigen Substanz. Wenige Fälle ausgenommen, ist das zweite Glied positiv, und ξ nimmt mit T zu.

Anwendungen der vorhergehenden Gleichungen.

Einige Beispiele werden die Art der Anwendung der Gleichungen (5) und (8) erläutern.

Zwei Phasen desselben Stoffes, z. B. Eis und Wasser, seien bei einer gegebenen Temperatur und gegebenem Druck im Gleichgewicht.

Wenn der Druck auf eine der beiden Phasen allein erhöht wird, nimmt die Aktivität in dieser Phase zu, und letztere muss verschwinden. Wenn der Druck auf beide Phasen um den gleichen Betrag erhöht wird, wird die Aktivität in der Phase von grösserm Molekularvolumen, hier das Eis, stärker gesteigert, und sie wird verschwinden. Durch Erhöhung des Druckes auf das Eis um den Betrag dP und des Druckes auf das Wasser um den grössern Betrag dP' ist es möglich, das Gleichgewicht zu erhalten. Wir wollen feststellen, in welchem Verhältnis diese beiden Druckzunahmen zueinander stehen müssen. Es seien ξ, P, v die Aktivität, der Druck und das Molekularvolumen des Eises, und ξ', P', v' die entsprechenden Grössen für das Wasser. Aus Gleichung (5) folgt:

$$d \ln \xi = \frac{v}{RT} dP \quad \text{und:} \quad d \ln \xi' = \frac{v'}{RT} dP'.$$

Um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, muss immer ξ gleich ξ' bleiben. Daher ist:

$$d\xi = d\xi' \quad \text{oder:} \quad d \ln \xi = d \ln \xi'.$$

Demnach ist die Bedingung für fortbestehendes Gleichgewicht:

$$\frac{v}{RT} dP = \frac{v'}{RT} dP'$$

und:

$$\frac{dP}{dP'} = \frac{v'}{v}.$$

Zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts müssen die Zunahmen des Druckes auf die beiden Phasen den Molekularvolumina umgekehrt proportional sein[1]).

Als zweites Beispiel wollen wir dasselbe System Eis—Wasser unter dem Einfluss einer gleichzeitigen Änderung von Druck und Temperatur betrachten. Eine gleich grosse Erhöhung des Druckes auf beide Phasen wirkt dahin, dass die Aktivität des Eises stärker erhöht wird als diejenige des Wassers. Eine Temperaturerhöhung hat den gleichen Einfluss. Durch Erhöhung des Druckes und gleichzeitige Erniedrigung der Temperatur kann Gleichgewicht aufrecht erhalten werden. Die Gleichgewichtsbedingung ist, wie im vorhergehenden Falle:

$$d \ln \xi = d \ln \xi'.$$

In diesem Falle aber beruht die Änderung von ξ und von ξ' zum Teil auf Temperatur-, zum Teil auf Druckänderung, daher:

---

[1]) Wegen eines Beweises dieser Gleichung nach einer andern Methode siehe Diese Zeitschr. **35**, 343 (1900); Proc. Amer. Acad. **36**, 145 (1900).

$$d \ln \xi = \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial P}\right)_T dP,$$

und:
$$d \ln \xi' = \left(\frac{\partial \ln \xi'}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln \xi'}{\partial P}\right)_T dP.$$

Setzen wir die zweiten Glieder der Gleichungen einander gleich, und substituieren wir für die partiellen Differentialkoeffizienten ihre Werte aus den Gleichungen (5) und (8), so erhalten wir:

$$\frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} \cdot dT + \frac{v}{RT} dP = \frac{\Upsilon' - Pv'}{RT^2} \cdot dT + \frac{v'}{RT} dP,$$

oder:
$$\frac{\Upsilon - Pv - \Upsilon' + Pv'}{RT^2} dT = \frac{v' - v}{RT} \cdot dP$$

Der Nenner des ersten Bruches ist offenbar gleich der Schmelzwärme von einem Mol Eis. Nennen wir diese Q, so erhalten wir:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(v' - v)\, T}{Q},$$

das ist die bekannte Thomsonsche Gleichung für die Änderung des Gefrierpunktes mit dem Druck.

Als drittes Beispiel für die Anwendung unserer Gleichungen wollen wir eine allgemeine Methode zur Bestimmung des numerischen Wertes der Aktivität eines Stoffes betrachten. Nehmen wir zuerst ein Gas unter so hohem Druck, dass es den Gasgesetzen nicht mehr gehorcht. Nach Gleichung (5) können wir für den Einfluss des Drucks auf die Aktivität bei konstanter Temperatur setzen:

$$d \ln \xi = \frac{v}{RT} dP.$$

Aus dieser Gleichung können wir die Aktivität bei einem bestimmten Druck berechnen, wenn sie bei einem beliebigen andern Drucke gegeben ist, vorausgesetzt, dass wir das Molekularvolumen v als Funktion des Druckes P kennen. Zu diesem Zwecke können wir eine empirische Gleichung, wie die van der Waalssche benutzen, also:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Durch Differentiation dieser Gleichung, Substitution des Wertes von dP in der vorhergehenden Gleichung und Integration zwischen v und v' erhalten wir die Gleichung:

$$\ln[\xi(v - b)] - \ln[\xi'(v' - b)] = \frac{b}{v - b} - \frac{b}{v' - b} - \frac{2a}{RTv} + \frac{2a}{RTv'}.$$

Unter der Annahme, dass die van der Waalssche Gleichung richtig ist, und dass die Konstanten a und b für eine bestimmte Substanz bekannt sind, kann aus der angeführten Gleichung die Aktivität dieser Substanz bei dem Volumen v berechnet werden, wenn die Aktivität bei einem beliebigen andern Volumen v' bekannt ist. Bei unendlich grossem Volumen ist die Aktivität des Gases, der Definition nach, gleich seiner Konzentration, welche der reziproke Wert seines Molekularvolumens ist. Es ist daher klar, dass, wenn sich in der obigen Gleichung v' dem Wert Unendlich nähert, ξ' sich dem Wert $\frac{1}{v'}$ oder $\frac{1}{v'-b}$ und der zweite, vierte und sechste Ausdruck der Gleichung dem Wert Null nähern. Durch Auslassung dieser Ausdrücke und Umstellung erhalten wir:

$$\ln \xi = \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv} - \ln(v-b).$$

Aus dieser Gleichung kann ξ für jedes Gas bei jedem Volumen v berechnet werden, vorausgesetzt, dass die van der Waalssche Gleichung gilt, und die Werte von a und b bekannt sind. In ähnlicher Weise kann jede andere Zustandsgleichung benutzt werden.

Nach Amagats Versuchen über Kohlendioxyd bei 60° sind die Molekularvolumina dieses Gases bei 50, 100, 200 und 300 Atmosphären 0·439, resp. 0·147, 0·0605 und 0·0527 Liter. Aus diesen Daten habe ich die Werte von a und b bei der angeführten Temperatur berechnet und:

$$a = 3{\cdot}1, \qquad b = 0{\cdot}034$$

gefunden (der Druck ist hierbei in Atmosphären, das Volumen in Litern ausgedrückt, weshalb R den Wert 0·0820 besitzt).

Substituieren wir diese Werte in der obigen Gleichung, so erhalten wir die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte für die Aktivität von Kohlendioxyd bei 60°:

P	c	ξ	$\frac{\xi}{c}$
50	2·3	1·6	0·70
100	6·8	2·6	0·38
200	16·5	3·2	0·19
300	19·0	4·2	0·22

Die erste Kolonne gibt den Druck, die zweite die Konzentration in Molen pro Liter $\left(\frac{1}{v}\right)$, die dritte die Aktivität, auch auf Mole pro Liter bezogen, und die vierte das Verhältnis von Aktivität zur Konzentration, welches für ein vollkommenes Gas immer gleich 1 ist. Von

Interesse ist die Zunahme dieses Quotienten zwischen 200 und 300 Atmosphären, und die ganze Tabelle zeigt, wie wenig der Druck oder die Konzentration eines komprimierten Gases geeignet ist, ein Mass für das Entweichungsbestreben abzugeben.

Wenn es wünschenswert gewesen wäre, anstatt der Aktivität gasförmigen Kohlendioxyds diejenige von CO_2 in irgend einer andern Phase zu bestimmen, z. B. in einer Lösung von Natriumbicarbonat in Wasser bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck, so wäre es nur notwendig, den Druck oder die Konzentration des mit dieser Phase im Gleichgewicht stehenden Kohlendioxydgases zu kennen. Denn die Aktivität würde die gleiche sein, wie im Gase, und die Aktivität des letztern könnte nach obiger Methode bestimmt werden.

Dies ist daher eine ganz allgemeine Methode zur Bestimmung des numerischen Wertes der Aktivität. Es ist aber zu betonen, dass in den meisten Fällen, in denen der Begriff der Aktivität von Nutzen ist, es nicht notwendig ist, den numerischen Wert, sondern nur das Verhältnis der Aktivitäten in zwei gegebenen Zuständen zu kennen. Das soll in einem andern Abschnitt gezeigt werden.

Einfluss von Druck, Temperatur und Konzentration auf die Aktivität der Bestandteile eines binären Gemisches.

Die Gleichungen dieses Abschnittes sind nicht nur auf homogene flüssige Gemische, sondern auch auf gasförmige Gemische oder feste Lösungen anwendbar, d. h. auf jede beliebige homogene Phase, die aus den beiden Molekelarten X_1 und X_2 besteht. Die Zusammensetzung eines binären Gemisches wollen wir, nach Ostwald, durch die Molenbrüche N_1 und N_2, so definiert, dass $N_1 + N_2 = 1$ ist, ausdrücken. Unter einem Mol des Gemisches werden wir diejenige Menge verstehen, die N_1 Mole X_1 und N_2 Mole X_2 enthält. Bei der spätern Behandlung von Gemischen mit mehr als zwei Bestandteilen werden die Brüche N_1, N_2, N_3 usw. in ähnlicher Weise definiert werden, so dass $N_1 + N_2 + N_3 + \cdots = 1$.

Der Einfluss des Druckes auf die Aktivität eines der Bestandteile eines binären Gemisches kann mit Hilfe des in Fig. 1 abgebildeten Apparates ermittelt werden. A enthält das Gemisch von X_1 und X_2. D ist ein Stempel, der den Druck auf A bestimmt. E ist eine nur für X_1 durchlässige Membran. B enthält eine Lösung von X_1 in seinem idealen Lösungsmittel. F ist ein nur für letzteres durchlässiger Stempel. F ist das reine Lösungsmittel.

Der Druck auf den Stempel F ist der osmotische Druck Π der idealen Lösung in B. Im allgemeinen wird, wenn der Druck P auf D eine Veränderung erfährt, eine Störung des Gleichgewichts eintreten und der Stoff X_1 durch E hindurchtreten, wenn nicht auch der Druck auf F um einen angemessenen Betrag verändert wird. Wir wollen den mathematischen Ausdruck für diejenige Änderung von Π ausfindig machen, die eine gegebene Änderung von P gerade aufwiegt.

Davon ausgehend, dass sich der Stempel F in E befindet, und dass A eine grosse (besser unendlich grosse) Menge des Gemisches in dem Volumen V enthält, wollen wir isotherm den folgenden Kreis reversibler Prozesse ausführen.

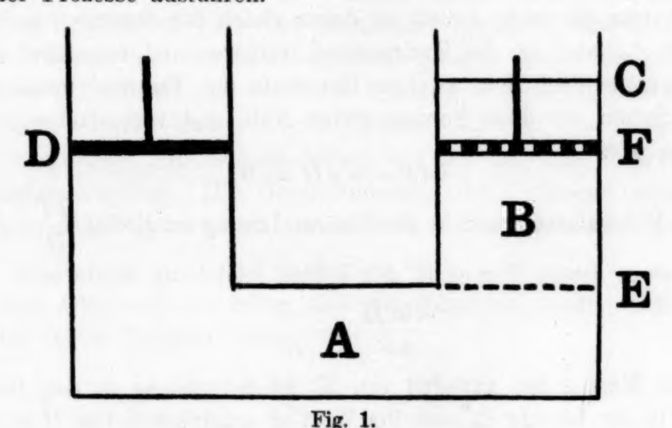


Fig. 1.

1. Während wir den Druck P auf den Stempel D konstant halten und auch den Druck auf F konstant und gleich dem entsprechenden osmotischen Druck Π halten, werde F gehoben, bis ein Mol von X_1 in B übertritt, wo es das Volumen v' einnimmt. Die Abnahme des Volumens von A wollen wir mit $\bar{v}$ bezeichnen. Die vom System mit Hilfe der Stempel F und D geleistete Arbeit ist daher:

$$A_1 = \Pi v' - P\bar{v}.$$

2. Jetzt werde der Druck auf den Stempel D auf $P + dP$ und gleichzeitig der Druck auf F auf $\Pi + d\Pi$ erhöht, so dass $d\Pi$ die Zunahme von Π ist, erforderlich um X_1 an dem Hindurchtreten durch E in irgend einer Richtung zu verhindern. Das Volumen von A ändert sich von $V - \bar{v}$ auf $(V - dV) - (\bar{v} - d\bar{v})$, und das Volumen der Lösung ändert sich von v' auf $v' - dv'$. Die vom System mit Hilfe der Stempel F und D geleistete Arbeit ist:

$$A_2 = -\Pi dv' - P(dV - d\bar{v}).$$

3. Während die Drucke auf die beiden Stempel konstant und gleich $\Pi + d\Pi$, resp. $P + dP$ gehalten werden, werde F nach E gesenkt, wobei das Mol von X_1 nach A zurückgedrängt wird. Die durch die beiden Stempel geleistete Arbeit ist:

$$A_3 = -(\Pi + d\Pi)(v' - dv') + (P + dP)(\bar{v} - d\bar{v}).$$

4. Der Druck in A werde wieder auf P gebracht. Der Stempel F bleibt in seiner Lage, und die vom Stempel D geleistete Arbeit ist:

$$A_4 = P dV.$$

Die Oberfläche C ändert während dieser Operationen ihre Lage nicht (nach der Definition des idealen Lösungsmittels). Die gesamte vom System geleistete Arbeit ist daher gleich der Summe von A_1, A_2, A_3 und A_4, und da der Kreisprozess isotherm und reversibel ist, ist diese Summe nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gleich Null. Setzen wir diese Summe gleich Null, und vereinfachen wir, so erhalten wir:

$$\bar{v} dP - v' d\Pi = 0,$$

v', das Molekularvolumen in der idealen Lösung ist gleich $\frac{RT}{\Pi}$. Durch Substitution dieses Wertes in der letzten Gleichung ergibt sich:

$$\frac{d \ln \Pi}{dP} = \frac{\bar{v}}{RT}.$$

Der Wert ξ der Aktivität von X_1 ist der gleiche in dem Gemisch A und in der Lösung B, und ihr Wert in Ausdrücken von Π ist durch Gleichung (3) gegeben. Substituieren wir, und drücken wir in der Gleichung die Konstanz der Temperatur und der Zusammensetzung[1]) aus, so haben wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\bar{v}}{RT}. \tag{9}$$

Dies ist die allgemeine Gleichung für den Einfluss des Druckes auf die Aktivität eines Bestandteiles eines binären Gemisches. Die Grösse $\bar{v}$ ist von grosser Wichtigkeit für die Thermodynamik von Gemischen. Sie ist die Volumenzunahme einer unendlich grossen Menge eines Gemisches, wenn ein Mol des in Rede stehenden Bestandteiles hinzugefügt wird. Wir wollen $\bar{v}$ das partielle Molekularvolumen (partial molecular volume) jenes Bestandteiles nennen.

In ähnlicher Weise können wir die partielle Molekularenergie, -entropie usw. definieren, und diese Grössen spielen in der Thermo-

---

[1]) Die Konstanz der Zusammensetzung wollen wir an dem partiellen Differentialkoeffizienten durch den Zusatz N andeuten.

dynamik der Gemische dieselbe Rolle wie das Molekularvolumen, die Molekularenergie, die Molekularentropie usw. in der Behandlung der reinen Stoffe.

Ein wichtiger Unterschied zwischen dem partiellen Molekularvolumen in einem Gemisch und dem Molekularvolumen einer reinen Substanz ist, dass, während letzteres immer positiv ist, ersteres dies nicht zu sein braucht. Deshalb kann die Aktivität des einen der Bestandteile eines Gemisches durch Erhöhung des Druckes auf das Gemisch erhöht oder vermindert werden.

Wenn ein Gemisch X_1 und X_2 in dem Verhältnis von N_1 Molen des erstern zu N_2 Molen des letztern enthält, so ist die Beziehung zwischen den beiden partiellen Molekularvolumina $\bar{v}_1$ und $\bar{v}_2$ leicht zu finden. Wenn wir zu einer unendlich grossen Menge des Gemisches N_1 Mole X_1 hinzufügen, wird das Volumen des Gemisches um $N_1\bar{v}_1$ zunehmen. Durch Zusatz von N_2 Molen X_2 wird das Volumen um $N_2\bar{v}_2$ vergrössert. In Summa haben wir ein Mol des ursprünglichen Gemisches zugefügt. Die Gesamtänderung des Volumens muss daher gleich v, dem Volumen von einem Mol des Gemisches sein. Daher ist:

$$N_1\bar{v}_1 + N_2\bar{v}_2 = v. \tag{10}$$

Aus Gleichung (9) leiten sich die folgenden beiden Gleichungen für die beiden Bestandteile ab:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{N_1\bar{v}_1}{RT},$$

$$\left(\frac{N_2 \partial \ln \xi_2}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{N_2\bar{v}_2}{RT}.$$

Durch Addition dieser beiden erhalten wir die wichtige Gleichung:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{v}{RT}\ ^{1)}. \tag{11}$$

Der Einfluss der Temperatur auf die Aktivität des einen der Bestandteile des Gemisches kann ebenfalls mit Hilfe des Apparates (Fig. 1) bestimmt werden. Von der Lage des Stempels F in E ausgehend,

[1]) Wir haben diese Schreibweise der konventionellern Form:

$$N_1\left(\frac{\partial \ln \xi_1}{\partial P}\right)_{T,N} + N_2\left(\frac{\partial \ln \xi_2}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{v}{RT}$$

vorgezogen, um die besondere Bedeutung des Ausdruckes $N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2$ hervorzuheben. Wir werden sehen, dass im allgemeinen die Gleichungen für ein Gemisch aus denjenigen für eine reine Substanz erhalten werden können, indem man diese Reihe von Ausdrücken an Stelle von $\partial \ln \xi$ substituiert.

können wir den folgenden Kreis reversibler Vorgänge ausführen, während wir den Druck sowohl auf D wie auf C konstant halten.

1. Bei der Temperatur T werde der Stempel F gehoben, bis ein Mol von X_1 nach B übergeht, wo es das Volumen v' einnimmt. Der Druck auf F wird auf einem solchen Wert Π gehalten, dass die Aktivität von X_1 in B immer gleich derjenigen in A ist.

2. Die Temperatur werde auf $T-dT$ erniedrigt, wobei der Stempel F so bewegt wird, dass nichts von X_1 durch E hindurch tritt. Das Volumen von B ist auf $v'-dv'$ und der osmotische Druck auf $\Pi-d\Pi$ verringert.

3. F werde wieder bis E gesenkt, bei dem konstanten Druck $\Pi-d\Pi$.

4. Die Temperatur werde auf T erhöht.

Die gesamte von den Stempeln D und C geleistete Arbeit ist gleich Null, da sie unter konstantem Druck stehen und schliesslich in ihre ursprünglichen Lagen zurückkehren. Die gesamte vom System geleistete Arbeit ist daher die Arbeit des Stempels F. Diese ist offenbar die Summe der folgenden vier Ausdrücke:

$$A_1 = \Pi v',$$
$$A_2 = -\Pi dv',$$
$$A_3 = -(\Pi - d\Pi)(v' - dv'),$$
$$A_4 = 0.$$

Die Summe dieser Ausdrücke ist, wenn wir das Differential zweiter Ordnung weglassen, $v'd\Pi$. Dies ist die gesamte Arbeit, die von dem System während des Kreisprozesses geleistet wird, und daher ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$v'd\Pi = \frac{Q}{T}dT,$$

wo Q die während des Vorganges 1 aufgenommene Wärme ist. Q ist die Summe dreier Ausdrücke. Der erste ist die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol von X_1 von A nach B übergeht; wir wollen sie $U_{[XII]}$ nennen. Der zweite ist die osmotische Arbeit $\Pi v'$, welche gleich RT ist. Der dritte ist die von dem auf den Stempel D wirkenden Druck P geleistete Arbeit, welche gleich $-P\bar{v}$ ist. Hierin bedeutet $\bar{v}$, wie zuvor, das partielle Molekularvolumen von X_1.

Daher haben wir:

$$v'\frac{d\Pi}{dT} = \frac{U_{[XII]} + RT - P\bar{v}}{T}.$$

Nun ist:
$$v' = \frac{RT}{\Pi},$$

infolgedessen:
$$\frac{d\ln\Pi}{dT} = \frac{U_{[XII]} + RT - P\bar{v}}{RT^2}.$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit (3) und (4), wie ich es bei Ableitung von Gleichung (8) getan habe, erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{U_{[XII]} + U_{[IV]} - P\bar{v}}{RT^2}.$$

Die Summe von $U_{[XII]}$ und $U_{[IV]}$ ist die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol von X_1 aus einer unendlich grossen Menge des Gemisches in den Zustand unendlich verdünnten Dampfes übergeht. Wir wollen diese Grösse mit $\bar{\Upsilon}$ bezeichnen. Sie steht in der gleichen Beziehung zu dem Wert Υ einer reinen Substanz wie die Grösse $\bar{v}$ zu v. Wir können sie die partielle „ideale Verdampfungswärme" (partial „ideal heat of evaporation") nennen.

Die obige Gleichung wird dann:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\bar{\Upsilon} - P\bar{v}}{RT^2}. \tag{12}$$

Dies ist eine allgemeine Gleichung für den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität eines der Bestandteile eines Gemisches, wenn der Druck und die Zusammensetzung konstant sind[1]).

In ähnlicher Weise wie Gleichung (10) bewiesen worden ist, können wir zeigen, dass für ein Mol des Gemisches:

$$\Upsilon = N_1 \bar{\Upsilon}_1 + N_2 \bar{\Upsilon}_2. \tag{13}$$

Auf solche Weise erhalten wir eine Gleichung ähnlich der Gleichung (11), nämlich:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} \tag{14}$$

Hier ist v, wie früher, das von einem Mol des Gemisches eingenommene Volumen und Υ die Zunahme der innern Energie, wenn ein Mol des

---

[1]) Die angenäherte Gleichung für den Dampfdruck eines Bestandteiles eines binären Gemisches, welche aus Gleichung (12) erhalten wird, ist:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\bar{Q}}{RT^2},$$

wo $\bar{Q}$ die partielle Verdampfungswärme (einschliesslich der äussern Arbeit) bedeutet Dies ist eine einfachere Form, als die von Kirchhoff abgeleitete Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{p_0}{p}}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\left(\frac{\partial Q_x}{\partial x}\right)}{RT^2},$$

siehe Nernst, Theoret. Chemie 4. Aufl. S. 118.

Gemisches in unendlich verdünnten Dampf umgewandelt wird oder, mit andern Worten, in ein Vakuum verdampft[1]).

Schliesslich ist noch festzustellen, wie sich die Aktivitäten der Bestandteile eines Gemisches ändern, wenn die Zusammensetzung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck geändert wird. Zur Lösung dieser Aufgabe können wir uns des durch Fig. 2 dargestellten Apparates bedienen. A enthält ein Gemisch von X_1 und X_2. E_1 ist eine nur für X_1, E_2 eine nur für X_2 durchlässige Wand. In B_1 und B_2 sind ideale Lösungen von X_1 und X_2. Die beiden idealen Lösungsmittel

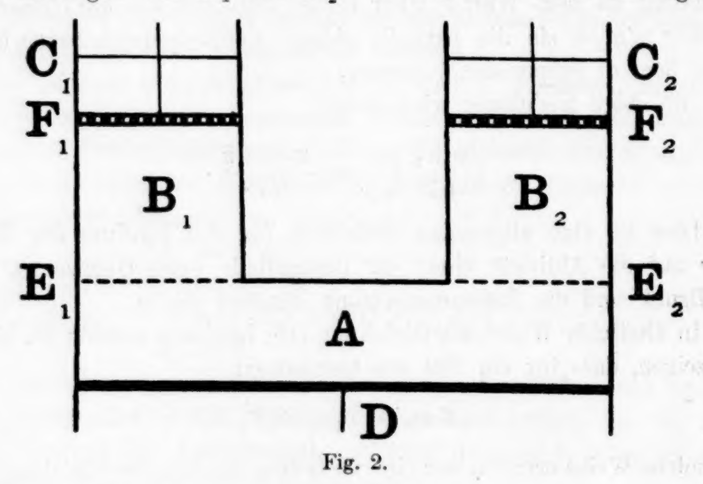


Fig. 2.

befinden sich über den Stempeln F_1 und F_2, welche nur für diese Lösungsmittel durchlässig sind. D ist ein Stempel, der einen konstanten Druck auf A ausübt. Die Drucke bei C_1 und C_2 sollen auch konstant gehalten werden. Wir können den folgenden isothermen Kreis reversibler Vorgänge ausführen. Wir gehen hierbei von N_1 Molen von X_1 und N_2 Molen von X_2 in A und nichts von diesen Substanzen in B_1 und B_2 aus. Die Stempel F_1 und F_2 befinden sich bei E_1 und E_2.

1. Während wir die Drucke auf F_1 und F_2 konstant und auf solchen Werten Π_1, resp. Π_2 halten, dass das Gleichgewicht mit dem Gemisch in A aufrecht erhalten wird, heben wir diese beiden Stempel

[1]) Gleichung (12) steht in der gleichen Beziehung zu (14), wie die Kirchhoffsche zu einer von Nernst abgeleiteten, nämlich:

$$\frac{d \ln \frac{p_0}{p} + x d \ln \frac{p_0'}{p'}}{dT} = -\frac{Q_{(x)}}{RT^2},$$

siehe Nernst, Theoret. Chemie 4. Aufl. S. 117.

mit solchen Geschwindigkeiten, dass während X_1 und X_2 nach B_1, resp. B_2 übergehen, das in A übrig bleibende Gemisch seine ursprüngliche Zusammensetzung beibehält. Schliesslich, wenn das ganze Gemisch aus A verschwunden ist, werden sich N_1 Mole von X_1 in B_1 befinden, wo sie den osmotischen Druck Π_1 ausüben und ein Volumen einnehmen, das wir V_1 nennen wollen, ebenso werden N_2 Mole von X_2 in B_2 sein, den osmotischen Druck Π_2 ausüben und das Volumen V_2 einnehmen.

2. Durch gleichzeitige Bewegungen der Stempel F_1 und F_2 bringe man die Volumina in B_1 und B_2 auf $V_1 - dV_1$ und $V_2 - dV_2$, wobei die osmotischen Drucke die Werte $\Pi_1 + d\Pi_1$ und $\Pi_2 + d\Pi_2$ annehmen. Die Lösungen in B_1 und B_2 können jetzt nicht mehr mit der ursprünglichen Lösung im Gleichgewicht stehen, sondern mit einem Gemisch, das X_1 und X_2 in einem andern Verhältnis, etwa N_1 zu $N_2 - dN_2$ Molen, enthält.

3. Man bilde in A ein Gemisch von dieser Zusammensetzung durch Senken der Stempel F_1 und F_2. Dieser Vorgang wird gerade das Entgegengesetzte von 1 sein, nur mit dem Unterschied, dass X_1 und X_2 in das Gemisch in dem konstanten Verhältnis N_1 zu $N_2 - dN_2$ übergehen und nicht in dem Verhältnis N_1 zu N_2. Am Ende dieses Vorganges wird das ganze X_1 und von X_2 alles bis auf dN_2 nach A übergetreten sein.

4. Man presse die übrig bleibenden dN_2 Mole von X_2 nach A, wodurch das ganze System in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Die während dieses Kreisprozesses bei D, C_1 und C_2 geleistete Arbeit ist gleich Null, da in allen Fällen die schliessliche Stellung dieselbe ist wie am Anfang, und der Druck während des ganzen Kreisprozesses konstant bleibt. Daher ist die gesamte während des Kreisprozesses von dem System geleistete Arbeit gleich der von den Stempeln F_1 und F_2 geleisteten, das ist:

in Vorgang 1:

$$A_1 = \Pi_1 V_1 + \Pi_2 V_2,$$

in Vorgang 2:

$$A_2 = -\Pi_1 dV_1 - \Pi_2 dV_2,$$

in Vorgang 3 und 4, abgesehen von einem Differential zweiter Ordnung:

$$A_3 + A_4 = -(\Pi_1 + d\Pi_1)(V_1 - dV_1) - (\Pi_2 + d\Pi_2)(V_2 - dV_2).$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss die Summe dieser Ausdrücke, die gesamte Arbeit eines reversiblen, isothermen Kreisprozesses, gleich Null sein. Daher haben wir, wenn wir die Differentiale zweiter Ordnung vernachlässigen:

$$V_1 d\Pi_1 + V_2 d\Pi_2 = 0.$$

Da wir es mit idealen Lösungen zu tun haben, ist:

$$V_1 = \frac{N_1 R T}{\Pi_1} \quad \text{und:} \quad V_2 = \frac{N_2 R T}{\Pi_2},$$

daher:
$$N_1 d \ln \Pi_1 + N_2 d \ln \Pi_2 = 0.$$

Nun ist die Aktivität ξ_1 von X_1 in A immer dieselbe wie in B_1, und ξ_2 in A ist ebenso gross wie in B_2, daher erhalten wir durch Anwendung von Gleichung (3) (ϱ und T sind konstant):

$$N_1 d \ln \xi_1 + N_2 d \ln \xi_2 = 0, \tag{15}$$

welche Gleichung auch geschrieben werden kann:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2}{\partial N_1}\right)_{P,\,T} = 0, \tag{15 A}$$

oder:
$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2}{\partial N_2}\right)_{P,\,T} = 0. \tag{15 B}$$

Die Thermodynamik allein befähigt uns nicht, vorherzusagen, wie sich die Aktivität jedes der Bestandteile eines binären Gemisches mit einer Änderung der Zusammensetzung ändern wird. Wenn aber die Veränderung der einen Aktivität bekannt ist, lässt sich die andere mit Hilfe der obigen einfachen Beziehung ausfindig machen[1]).

Gemische von mehr als zwei Komponenten.

In der Ableitung der Gleichungen (9) und (12) war kein Gebrauch von der Einschränkung gemacht worden, dass das Gemisch nur zwei Bestandteile enthalten sollte, und diese Gleichungen zeigen daher den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Aktivität eines Bestandteiles eines Gemisches von beliebig vielen Bestandteilen. In gleicher Weise, wie die Gleichungen (11), (14) und (15) abgeleitet wurden, lassen sich die folgenden Gleichungen erhalten:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + N_3 \partial \ln \xi_3 + \cdots}{\partial P}\right)_{T,\,N} = \frac{v}{RT}, \tag{16}$$

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + N_3 \partial \ln \xi_3 + \cdots}{\partial T}\right)_{P,\,N} = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} \tag{17}$$

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + N_3 \partial \ln \xi_3 + \cdots}{\partial N_1}\right)_{P,\,T} = 0. \tag{18}$$

---

[1]) Eine angenäherte Gleichung, welche eine spezielle Form der Gleichung (15) darstellt, ist Duhems Gleichung für die Dampfdrucke eines binären Gemisches, nämlich $N_1 d \ln p_1 + N_2 d \ln p_2 = 0$. Diese Gleichung trifft nur zu, wenn die Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen. Siehe Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 569 (1906).

Verdünnte Lösungen.

Die Gleichungen (15) und (18) nehmen eine sehr einfache Form an, wenn einer der Bestandteile eines Gemisches in so geringer Menge vorhanden ist, dass eine vollkommene Lösung vorliegt. Wenn ein Gemisch aus einer sehr kleinen Menge des Stoffes X_1 und einer grossen Menge des Stoffes X_2 besteht, können wir den erstern den gelösten Stoff und letztern das Lösungsmittel nennen. Wenn der gelöste Stoff äusserst verdünnt ist, dann ist nach Gleichung (2) seine Aktivität ξ_1 proportional seiner Konzentration und daher proportional N_1. Deshalb ist:

$$d \ln \xi_1 = d \ln N_1$$

und Gleichung (15) wird:

$$N_2 d \ln \xi_2 = - d N_1 \qquad (19^*)$$

oder:

$$d \ln \xi_2 = - \frac{d N_1}{N_2}. \qquad (19\,A^*)$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die relative Erniedrigung der Aktivität eines Lösungsmittels durch Zugabe einer kleinen Menge eines gelösten Stoffes gleich ist der Anzahl Mole des gelösten Stoffes dividiert durch die Anzahl Mole des Lösungsmittels.

Dieser Satz schliesst praktisch alle Gesetze der verdünnten Lösungen in sich. Das Raoultsche Gesetz ist eine spezielle, aber nur angenäherte Form von Gleichung (19), denn letztere gilt für jede unendlich verdünnte Lösung, aber das Raoultsche Gesetz gilt selbst nicht bei unendlicher Verdünnung, wenn der Dampf des Lösungsmittels kein vollkommenes Gas ist.

Wenn der gelöste Stoff X_1 nicht in einem reinen Lösungsmittel, sondern in einem Gemisch von X_2, X_3 usw. aufgelöst ist, so finden wir für die vollkommen verdünnte Lösung an Stelle von Gleichung (19):

$$N_2 d \ln \xi_2 + N_3 d \ln \xi_3 + \cdots = - d N_1. \qquad (20^*)$$

Einige Anwendungen der vorhergehenden Gleichungen.

Die Gleichungen (1) bis (20) können in sehr mannigfaltiger Weise kombiniert werden und liefern wichtige Resultate. Einige Beispiele werden jedoch dazu genügen, die Art der Anwendung dieser Gleichungen darzulegen.

Zunächst wollen wir, als einfaches Beispiel, die Formel für die Gefrierpunktserniedrigung einer vollkommenen Lösung ableiten. Nach Gleichung (19) wird die Aktivität einer reinen Flüssigkeit durch einen gelösten Stoff immer erniedrigt. Wenn daher flüssige und feste Phase des reinen Lösungsmittels beim Gefrierpunkt miteinander in Berührung

stehen, und ein löslicher Stoff zu der Flüssigkeit gefügt wird, so wird die Aktivität der letztern kleiner als diejenige der festen Phase, und der feste Stoff muss schmelzen. Wenn wir anderseits wieder von fester und flüssiger Phase beim Gefrierpunkt ausgehen und dann die Temperatur erniedrigen, so ersieht man aus Gleichung (8), dass die Aktivität des festen Stoffes schneller abnimmt als diejenige des flüssigen, und die Flüssigkeit wird daher verschwinden. Es ist daher klar, dass man durch Zusatz eines gelösten Stoffes zu einem gefrierenden Gemisch und gleichzeitige Erniedrigung der Temperatur um einen angemessenen Betrag, das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase aufrecht erhalten kann. Die notwendige Bedingung für die Erhaltung des Gleichgewichtes ist, dass die Aktivität ξ_2 des Lösungsmittels X_2 im flüssigen Zustand der Aktivität ξ_2' von X_2 im festen Zustand gleich bleibt. Daher:

$$d \ln \xi_2' = d \ln \xi_2.$$

Nehmen wir nun an, dass in der festen Phase nichts von dem „gelösten Stoffe" aufgelöst wird, so rührt die Änderung der Aktivität des festen X_2 ausschliesslich von der Temperaturänderung her, und wir haben demnach nach Gleichung (8):

$$d \ln \xi_2' = \frac{\Upsilon_2' - P v_2'}{R T^2} \, dT.$$

Die Aktivität des Lösungsmittels in der flüssigen Phase aber wird sowohl durch die Temperaturänderung wie durch die Gegenwart von dN_1 Molen des gelösten Stoffes, verändert. Daher ist:

$$d \ln \xi_2 = \left(\frac{\partial \ln \xi_2}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \ln \xi_2}{\partial N_1}\right) dN_1,$$

woraus mit Hilfe von Gleichungen (12) und (19) folgt:

$$d \ln \xi_2 = \frac{\bar{\Upsilon}_2 - P \bar{v}_2}{R T^2} \, dT - \frac{dN_1}{N_2}.$$

Setzen wir die rechten Seiten dieser Gleichung und der obigen einander gleich, so erhalten wir:

$$\frac{\Upsilon_2' - P v_2'}{R T^2} \, dT = \frac{\bar{\Upsilon}_2 - P \bar{v}_2}{R T^2} \, dT - \frac{dN_1}{N_2}$$

oder:

$$-N_2 \frac{dT}{dN_1} = \frac{R T^2}{\Upsilon_2' - P v_2' - \bar{\Upsilon}_2 + P \bar{v}_2}.$$

Nun ist ersichtlich, dass der Nenner des zweites Gliedes nichts anderes als die Schmelzwärme eines Mols des festen Stoffes ist, welche wir Q

nennen wollen. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, können wir auch die Vereinfachung $N_2 = 1$ einführen und erhalten:

$$\frac{dT}{dN_1} = -\frac{RT^2}{Q}.$$

Dies ist die bekannte van 't Hoffsche Gleichung für die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch eine gelöste Substanz.

Als zweites Beispiel wollen wir das folgende System betrachten. Ein Gemisch von X_2 und X_3 in dem Molekularverhältnis N_2 zu N_3 ist mit einer aus reinem X_2 bestehenden zweiten Phase im Gleichgewicht. Wir wollen die Änderung der Aktivität von X_3 bestimmen für den Fall, dass eine kleine Menge dN_1 eines Stoffes X_1 in dem Gemisch aufgelöst wird. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die Aktivität ξ_2' der reinen Phase von X_2 eine Konstante, und daher ist die Aktivität ξ_2 von X_2 in dem Gemisch ebenfalls konstant. Gleichung (20) nimmt daher die Gestalt an:

$$N_3 d \ln \xi_3 = -dN_1. \tag{21}$$

Diese interessante Gleichung ist, wie ich glaube, bisher auch nicht in angenäherter Gestalt erhalten worden. Ihre Bedeutung kann am folgenden Beispiel erläutert werden. Wenn eine gesättigte Lösung von Salz in 1000 g Wasser mit festem Salz in Berührung steht, und 1 g Zucker hinzugefügt wird, so wird die Aktivität des Wassers um denselben Bruchteil erniedrigt, als wenn 1 g Zucker zu 1000 g reinem Wasser gefügt worden wäre.

Ein interessantes System ist ein solches, welches aus zwei Phasen besteht, welche beide Gemische von gleicher Zusammensetzung sind. Ein wichtiges Beispiel eines solchen Systems ist ein konstant siedendes Gemisch und sein gesättigter Dampf. Hier sind die Molenbrüche in der einen Phase N_2, N_3 usw. gleich den Molenbrüchen N_2', resp. N_3' usw., in der andern Phase. Wenn die Bedingungen verändert werden durch Änderung der Temperatur oder des Druckes oder durch Zusatz eines dritten Stoffes X_1 zu einer oder beiden Phasen, so kann das Gleichgewicht nur dadurch aufrecht erhalten werden, dass man die Aktivität jedes Bestandteils in beiden Phasen gleich hält. Wir können daher wie gewöhnlich schreiben:

$$d \ln \xi_2 = d \ln \xi_2', \qquad d \ln \xi_3 = d \ln \xi_3', \text{ usw.};$$

da aber $N_2 = N_2'$ usw., können wir schreiben:

$$N_2 d \ln \xi_2 + N_3 d \ln \xi_3 + \cdots = N_2' d \ln \xi_2' + N_3' d \ln \xi_3' + \cdots$$

Nun repräsentiert das erste Glied dieser Gleichung eine Verände-

rung, die die Resultante sein kann von den Änderungen, welche durch Temperaturänderung, Druckänderung und den Zusatz von dN_1 Molen des gelösten Stoffes X_1 hervorgebracht worden sind. Jede dieser Änderungen allein wird durch Gleichung (16), (17) oder (20) gegeben. Daher:

$$\left(\frac{N_2 \delta \ln \xi_2 + N_3 \delta \ln \xi_3 + \cdots}{\delta T}\right)_{P,N} dT = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} dT,$$

$$\left(\frac{N_2 \delta \ln \xi_2 + N_3 \delta \ln \xi_3 + \cdots}{\delta P}\right)_{T,N} dP = \frac{v}{RT} dP,$$

$$\left(\frac{N_2 \delta \ln \xi_2 + N_3 \delta \ln \xi_3 + \cdots}{\delta N_1}\right)_{T,P} dN_1 = -dN_1.$$

Wir können die Summe hiervon folgendermassen schreiben:

$$N_2 d \ln \xi_2 + N_3 d \ln \xi_3 + \cdots = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} dT + \frac{v}{RT} dP - dN_1$$

und in gleicher Weise:

$$N_2' d \ln \xi_2' + N_3' d \ln \xi_3' + \cdots = \frac{\Upsilon' - Pv'}{RT^2} dT + \frac{v'}{RT} dP - dN_1',$$

wo dN_1' die Anzahl Mole des gelösten Stoffes in einem Mole der zweiten Phase ist. Durch Gleichsetzen der zweiten Glieder dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$\frac{(\Upsilon - Pv) - (\Upsilon' - Pv')}{RT^2} dT + \frac{v - v'}{RT} dP - dN_1 + dN_1' = 0.$$

Der Zähler des ersten Ausdrucks, welchen wir Q nennen wollen, ist offenbar die Wärme, die absorbiert wird, wenn ein Mol des Gemisches aus der ersten in die zweite Phase übergeht, und $(v - v')$ ist die die gleiche Änderung begleitende Volumenabnahme. So erhalten wir:

$$\frac{Q}{RT^2} dT + \frac{v - v'}{RT} dP - dN_1 + dN_1' = 0. \qquad (22^*)$$

Diese äusserst allgemeine Gleichung zeigt, wie die Änderungen der Temperatur, des Druckes und der Menge des gelösten Stoffes geregelt werden müssen, damit das Gleichgewicht in einem solchen System aufrecht erhalten bleibt. Verschiedene Spezialfälle sind der Beachtung wert. Wenn Druck und Temperatur die einzigen Variablen sind, mit andern Worten, wenn dN_1 und dN'_1 gleich Null sind, so nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{(v' - v)\,T}.$$

Diese Gleichung ist mit der bekannten Clapeyron-Clausiusschen Gleichung identisch. Sie zeigt, dass der Dampfdruck eines konstant siedenden Gemisches sich mit der Temperatur in der gleichen Weise ändert, wie der Dampfdruck einer reinen Substanz.

Wenn in Gleichung (22) dP und dN_1' Null sind, so haben wir eine Gleichung für die Temperaturänderung, welche die Zugabe eines nur in einer der Phasen löslichen „gelösten Stoffes" aufwiegt, und zwar:

$$dT = \frac{RT^2}{Q} dN_1.$$

So wird z. B. der Siedepunkt eines konstant siedenden Gemisches durch Auflösung eines nichtflüchtigen Stoffes nach denselben Gesetzen verändert, welche für reine Lösungsmittel gelten[1]). Q ist natürlich die Verdampfungswärme von einem Mol des Gemisches.

Ebenso erhält man aus Gleichung (22), dadurch, dass man dT gleich Null setzt, eine Formel für die Dampfdruckerniedrigung eines konstant siedenden Gemisches durch Auflösung eines Stoffes bei konstanter Temperatur.

Wenn wir an Stelle des obigen Systems ein System von dem Typus betrachten, der durch ein Gemisch im eutektischen Punkt repräsentiert wird, so können wir eine Reihe von den obigen ganz ähnlichen Gleichungen ableiten, welche die Änderung der eutektischen Temperatur mit dem Druck, und die Änderung der eutektischen Temperatur bei konstantem Druck oder des eutektischen Druckes bei konstanter Temperatur, wenn ein Stoff in dem Gemisch aufgelöst wird, zeigen.

Diese Beispiele werden hinreichen, um zu zeigen, wie die Gleichungen (1—20) zur Ableitung anderer thermodynamischer Gleichungen verwendet werden können.

Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts.

Bisher haben wir nur diejenigen Vorgänge betrachtet, in welchen jede Molekelart bestehen bleibt, ohne weitere Veränderungen zu erleiden, als dass sie von einer Phase in die andere übergeht. Wir werden jetzt solche Vorgänge betrachten, in welchen die Molekelarten, unter Bildung neuer Arten, miteinander reagieren, und wir werden zeigen, dass die Aktivität einer gegebenen Molekelart nicht nur ein Mass für

[1]) Diese Gleichung habe ich schon in einer weniger strengen Weise bewiesen [Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 766 (1906)]. Sie hat grosse praktische Bedeutung, da sie die Zahl der Lösungsmittel, in denen Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode ausgeführt werden können, erhöht.

ihr Bestreben, in eine andere Phase überzugehen, ist, sondern auch ein richtiges Mass für ihre Neigung, an einer chemischen Reaktion teilzunehmen. Mit andern Worten, die Aktivität ist ein genaues Mass für das, was ziemlich unbestimmt die „aktive Masse" eines Stoffes genannt worden ist.

Betrachten wir die durch die folgende Gleichung dargestellte Reaktion:

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows oO + pP + \cdots,$$

wo a Mole des Stoffes A, b Mole des Stoffes B usw. miteinander reagieren, um o Mole von O, p Mole von P usw. zu bilden. Die verschiedenen Stoffe können rein vorliegen oder in Form von Gemischen. Sie können sich in einer oder in mehrern Phasen befinden, und es können andere Stoffe zugegen sein, die sich an der Reaktion nicht beteiligen. Mit andern Worten, wir betrachten ein ganz beliebiges System, in dem eine gegebene chemische Reaktion vor sich geht. Wir wollen die Gleichgewichtsbedingung für dieses System ermitteln.

Wir können eine Flüssigkeit wählen, die ein ideales Lösungsmittel für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe darstellt. Wird dieses ideale Lösungsmittel mit dem System durch eine nur für die an der Reaktion sich beteiligenden Stoffe durchlässigen Membran in Berührung gebracht, so werden diese Stoffe in das Lösungsmittel übertreten, und wenn das System seinen Endzustand erreicht hat, wird die chemische Reaktion sowohl im ursprünglichen Gemisch, als auch in der idealen Lösung am Gleichgewicht angelangt sein. Überdies muss die Aktivität jeder einzelnen Molekelart in dem ursprünglichen Gemisch und in der idealen Lösung die gleiche sein.

Nun lässt sich für die ideale Lösung leicht streng beweisen, wie es van 't Hoff getan hat, dass die Gleichgewichtsbedingung bei gegebener Temperatur die folgende ist:

$$\frac{C_O^o C_P^p \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} = \text{konst.},$$

wo C_A usw. die Konzentrationen sind. Aber in dieser Lösung sind die Konzentrationen den Aktivitäten proportional, und deshalb ist:

$$\frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots} = K, \tag{23}$$

wo K eine andere Konstante ist. Da die Aktivitäten ξ_A usw. nicht nur die Aktivitäten in der idealen Lösung, sondern auch im ursprünglichen System sind, so ist klar, dass die Gleichung (23) ein Gesetz von ausserordentlich weiter Allgemeinheit ausdrückt.

Der obige, von uns mit K bezeichnete Quotient hat einen Wert, der, für eine gegebene Reaktion bei einer gegebenen Temperatur, weder von dem Medium, in welchem sich die Reaktion abspielt, noch von den Konzentrationen, noch vom Druck, noch von der Natur oder der Anzahl der Phasen abhängt. Kurz gesagt, K hängt ausschliesslich von der Temperatur und der spezifischen Natur der Reaktion ab. Es ist daher ein besseres Mass für die wahre „Affinität" einer chemischen Reaktion als jene andere bisher zu diesem Zweck verwendete Grösse.

Das Gleichgewichtsverhältnis K ändert sich mit der Temperatur nach einem einfachen Gesetz. Wir können uns die an einer gegebenen Reaktion beteiligten Stoffe in einem so grossen Raum verdampft denken, dass jeder Dampf das Verhalten eines vollkommenen Gases zeigt. Wenn die Reaktion unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht erreicht hat. so gilt, wie sich leicht zeigen lässt, die folgende van 't Hoffsche Gleichung ganz streng:

$$\frac{d \ln \frac{C_O^o C_P^p \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots}}{dT} = \frac{\mathfrak{U}}{RT^2}.$$

Hier sind C_A, C_B usw. die Konzentrationen und $\mathfrak{U}$ die Zunahme der innern Energie, wenn die Reaktion in dieser äusserst verdünnten Gasphase verläuft.

Da wir es mit unendlich verdünnten Dämpfen zu tun haben, können C_A usw. durch ξ_A usw. ersetzt werden, so dass wir erhalten:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\mathfrak{U}}{RT^2}. \tag{24}$$

Da bei konstanter Temperatur K unabhängig von den Bedingungen ist, unter denen eine Reaktion verläuft, so ist offenbar, dass der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewichtsverhältnis der Reaktion in jedem beliebigen System durch Gleichung (24) gegeben wird. Die wichtige Grösse $\mathfrak{U}$, die Reaktionswärme in der verdünnten Gasphase, ist gleich der Reaktionswärme unter irgend welchen andern Verhältnissen, vermindert um die algebraische Summe der von uns mit Υ bezeichneten Grössen für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Die Wichtigkeit dieser Grösse $\mathfrak{U}$ ist von Berthelot erkannt worden, der 1875 schrieb[1]): „J'ai défini spécialement la chaleur de combinaison atomique, laquelle exprime le travail réel des forces chimiques et doit être rapportée à la réaction des gaz parfaits, opérée à volume constant."

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **4**, 1 (1875).

Das folgende interessante Beispiel diene zur Erläuterung der gleichzeitigen Anwendung von Gleichung (23) oder (24) und der vorhergehenden Gleichungen. Wir wollen den zuerst von Stortenbeker[1]) abgeleiteten Satz beweisen, dass der Gefrierpunkt eines Stoffes wie das $CaCl_2 . 6 H_2O$, welches in der flüssigen Phase teilweise dissociiert, durch Zusatz kleiner Mengen eines der Dissociationsprodukte ($CaCl_2$ oder H_2O) zu der flüssigen Phase, nicht verändert wird. Wenn das feste $CaCl_2 . 6 H_2O$ schmilzt, sind in der Flüssigkeit N_1 Mole von $CaCl_2 . 6 H_2O$ auf N_2 Mole $CaCl_2$ und N_3 Mole $H_2O . N_3 = 6 N_2$. Wir wollen die Wirkung eines Zusatzes von dN_3 Molen H_2O bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bestimmen.

Nach Gleichung (18) ist:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + N_3 \partial \ln \xi_3}{\partial N_3}\right)_{P,T} = 0.$$

Aus dieser Gleichung folgt, da $N_3 = 6 N_2$ ist:

$$N_1 d \ln \xi_1 + N_2 (d \ln \xi_2 + 6 d \ln \xi_3) = 0.$$

Da nun die Stoffe $CaCl_2 . 6 H_2O$, $CaCl_2$ und H_2O im Gleichgewicht stehen, ist nach Gleichung (23):

$$\frac{\xi_2 \cdot \xi_3^6}{\xi_1} = K.$$

Durch Logarithmieren und Differentiation erhalten wir:

$$d \ln \xi_2 + 6 d \ln \xi_3 = d \ln \xi_1.$$

Kombination dieser Gleichung mit der obigen ergibt:

$$N_1 d \ln \xi_1 + N_2 d \ln \xi_1 = 0$$

oder:

$$d \ln \xi_1 = 0,$$

d. h. die Aktivität des $CaCl_2 . 6 H_2O$ in der flüssigen Phase wird durch Zusatz einer kleinen Menge Wasser nicht geändert, und es wird daher mit der festen Phase im Gleichgewicht bleiben, ohne dass eine Änderung des Gefrierpunktes eintritt.

Dieses Beispiel zeigt die allgemeine Art der Behandlung von Systemen, in welchen die Molekelarten durch Dissociation, Association oder durch Einwirkung von zwei oder mehr Molekelarten aufeinander, eine Veränderung erleiden können. Die Betrachtung der gleichzeitigen Verwendung der Gleichungen (23) und (24) mit den vorhergehenden Gleichungen zeigt, weshalb Gleichungen wie (5) und (8) für die Aktivität einer Molekelart, wie H_2O, in einer gegebenen reinen Phase gelten,

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 183 (1892).

abgesehen davon, ob diese Phase wirklich ausschliesslich aus der Molekelart H_2O oder teilweise auch aus andern Molekelarten, etwa $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$, $(H^{\cdot} + OH')$ usw., besteht. Voraussetzung dabei ist, dass diese andern Molekelgattungen aus der Molekelart H_2O gebildet werden können und mit ihr im Gleichgewicht stehen.

Es mag auf den ersten Blick scheinen, dass die Gleichungen (23) und (24) ebenso wie die vorhergehenden Gleichungen, obgleich vollkommen genau und allgemein in ihrem Bereich, sich doch nicht leicht auf bestimmte konkrete Probleme anwenden lassen, wo der Wert der Aktivität nicht aus bestehenden Daten ermittelt werden kann. In Wirklichkeit aber ist es selten von Wichtigkeit, den Wert der Aktivität in einem bestimmten Zustande zu kennen, sondern vielmehr das Verhältnis zwischen der Aktivität eines Stoffes in zwei verschiedenen Zuständen, und dieses Verhältnis kann auf verschiedenerlei Weisen erhalten werden.

Eines der wichtigsten Probleme, auf welche die in dieser Abhandlung abgeleiteten Gleichungen angewendet werden können, betrifft die Dissociation von Salzen in wässeriger Lösung in ihre Ionen, obgleich wir, der Natur der Ionen nach, nie in der Lage sind, die numerischen Werte ihrer Aktivitäten zu bestimmen. Betrachten wir die Dissociation einer Substanz, wie die Salzsäure in wässeriger Lösung, nach der Gleichung:

$$HCl = H^{\cdot} + Cl'.$$

Nach dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz ist:

$$\frac{C_{H^{\cdot}} C_{Cl'}}{C_{HCl}} = K.$$

Nun hat sich gezeigt, dass diese Gleichung falsch ist, wenn wir die Ionenkonzentration aus Leitfähigkeitsdaten berechnen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Berechnung für verdünntere Lösungen als $^1/_{10}$-norm.[1]) richtig, wenigstens können wir behaupten, dass die Leitfähigkeitsdaten das einzige uns jetzt zugängliche Mittel darstellen, um die Ionenkonzentrationen zu berechnen. Jede andere bisher benutzte Methode misst nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der Ionen.

---

[1]) Die Daten, auf welche sich dieser Abschnitt stützt, stammen hauptsächlich aus der sehr vollständigen und instruktiven Zusammenfassung von A. A. Noyes, betitelt: „The Physical Properties of Aqueous Salt Solutions in Relation to the Ionic Theory“ [Technology Quarterly **17**, 293 (1904).

Nach Gleichung (23) sind die Aktivitäten der undissociierten Säure und der Ionen durch die Gleichung verbunden:

$$\frac{\xi_H \xi_{Cl}}{\xi_{HCl}} = K.$$

Wenn nun das Massenwirkungsgesetz nicht zutrifft, so muss das daher rühren, dass für eine oder mehrere dieser drei Stoffe die Aktivität nicht einfach der Konzentration proportional ist. Das Problem besteht deshalb darin, festzustellen, wie die Aktivität des undissociierten Stoffes und der Ionen mit der Konzentration variieren. Es scheint, dass alle bisher über die elektrolytische Dissociation bekannten Tatsachen sich durch die Annahme erklären lassen, dass die Ionen in ihrem Verhalten normal sind, mit andern Worten, dass die Aktivität jedes Ions seiner Konzentration proportional ist, dass hingegen der undissociierte Teil eines starken Elektrolyten ein abnormes Verhalten zeigt, insofern als die Aktivität proportional ist der Konzentration des undissociierten Stoffes multipliziert mit einer Grösse, welche ausschliesslich von der Gesamtionenkonzentration abhängt und mit der letztern zunimmt[1]).

Diese einfache Darlegung genügt zur qualitativen Erklärung aller bekannten Anomalien der starken Elektrolyte. Die genaue quantitative Formulierung dieses Prinzips kann kaum ausgeführt werden, bevor mehr experimentelles Material vorliegt.

Diese Betrachtungen zeigen jedoch die Methode der Behandlung des chemischen Gleichgewichts, wenn das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz versagt, mit andern Worten, wenn für einen oder für mehrere der reagierenden Stoffe die Aktivität der Konzentration nicht proportional ist. Für die vollständige Analyse eines solchen Falles muss bekannt sein, wie sich die Aktivität jedes der reagierenden Stoffe mit seiner Konzentration und mit der Konzentration der übrigen, vorhandenen Substanzen ändert.

Die Beziehung der Aktivität zur freien Energie und dem thermodynamischen Potential.

Es ist von Interesse, festzustellen, in welchem Verhältnis die Aktivität zu gewissen andern Grössen steht, welche früher zu ähnlichen Zwecken benutzt worden sind, besonders der freien Energie von Helm-

[1]) Wahrscheinlich ist, streng genommen, die Aktivität der Ionen ebenfalls eine Funktion der Konzentration des undissociierten Stoffes, und zwar abnehmend mit Zunahme des letztern. Da aber die Konzentration des undissociierten Stoffes in verdünnten Lösungen starker Elektrolyte immer sehr klein ist, so ist ihr Einfluss auf die Aktivität der Ionen von untergeordneter Bedeutung.

holtz, welche selbst wieder mit den verschiedenen thermodynamischen Potentialen verwandt ist.

Die Abnahme der freien Energie, welche einen gegebenen isothermen Vorgang begleitet, d. h. die maximale Arbeit, die der Vorgang leisten kann, ist keine definierte Grösse, solange wir nur den Vorgang, und nicht auch das zu betrachtende System definieren. Zur Erläuterung betrachten wir einen Zylinder, der Flüssigkeit und Dampf enthält und einen Stempel besitzt, auf welchen eine dem Dampfdruck gerade das Gegengewicht haltende Feder wirkt. Wenn der Stempel eine unendlich kleine Strecke nach aussen bewegt wird, ist die Abnahme der freien Energie des Wassers und Dampfes gleich PdV, aber anderseits nimmt die freie Energie der Feder um PdV zu, so dass die freie Energie des aus Wasser, Dampf und der Feder bestehenden Systems unverändert bleibt. Im allgemeinen werden wir von dem meist üblichen Gebrauch abweichen und das grössere System in Betracht ziehen, wir können daher die Abnahme der freien Energie eines gegebenen isothermen Vorganges als die maximale Arbeit definieren, welche der Vorgang leisten kann, exklusive der gegen den äussern Druck oder die äussern Drucke geleisteten Arbeit. Den negativen Wert dieser Grösse, die Zunahme der freien Energie werden wir mit $\Delta\mathfrak{F}$ bezeichnen. Für ein System, dessen Eigenschaften bestimmt sind, wenn die Temperatur, der Druck und die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen festgelegt sind, ist die allgemeine Gleichgewichtsbedingung, dass:

$$\delta\mathfrak{F} = 0.$$

Wir wollen nun die Änderung der freien Energie betrachten, wenn ein Mol einer gegebenen Molekelart aus einem Zustand, wo ihre Aktivität ξ beträgt, in einen Zustand übergeht, in dem sie die Aktivität ξ' besitzt. Die Änderung kann auf folgende Weise herbeigeführt werden. 1. Ein Mol wird aus dem ersten Zustand reversibel in ein ideales Lösungsmittel übergeführt. Die Lösung besitzt den osmotischen Druck Π und das Volumen v. 2. Die Konzentration wird reversibel geändert, bis das Volumen gleich v' wird, und der osmotische Druck einen solchen Wert, Π', annimmt, dass die Lösung jetzt im Gleichgewicht mit dem Stoff im zweiten Zustand steht. 3. Der Stoff wird reversibel aus der idealen Lösung in den zweiten Zustand übergeführt. Im ersten Schritt ist $\Delta_1\mathfrak{F} = -\Pi v$, in zweiten $\Delta_2\mathfrak{F} = RT \ln \frac{\Pi'}{\Pi}$, im dritten $\Delta_3\mathfrak{F} = \Pi' v'$. Da nach Gleichung (3) die Aktivitäten den osmotischen Drucken in idealen Lösungen proportional sind, und da $\Pi v = \Pi' v'$ ist, so ist die gesamte Zunahme der freien Energie:

$$\Delta \mathfrak{F} = RT \ln \frac{\xi'}{\xi}. \tag{25}$$

Dies ist eine allgemeine Gleichung für die Änderung der freien Energie bei dem Übergang von einem Mol einer gegebenen Molekelart aus einem Zustand in einen andern, wenn die Molekelart selbst keine Veränderung erleidet[1]).

Wenn wir es mit dem allgemeinsten Fall von chemischen Reaktionen zu tun haben, dass a Mole von A, b Mole von B usw. sich vereinigen, und o Mole von O, p Mole von P usw. bilden, so wird die gesamte Änderung der freien Energie offenbar gleich sein derjenigen Änderung, die die Überführung der Ausgangsstoffe der Reaktion aus dem ursprünglichen System in ein im Gleichgewicht befindliches System und die Überführung der Reaktionsprodukte aus dem Gleichgewichtssystem in das ursprüngliche System begleitet. Durch Verbindung der Gleichungen (23) und (25) finden wir daher:

$$\Delta \mathfrak{F} = RT \ln \frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots} - RT \ln K. \tag{26}$$

Hierin ist $\Delta \mathfrak{F}$ die Zunahme an freier Energie in einer Reaktion, wenn ξ_A, ξ_B usw. die Aktivitäten der Ausgangsstoffe, ξ_O, ξ_P usw. diejenigen der Reaktionsprodukte bedeuten. K ist das Gleichgewichtsverhältnis.

Die Gleichungen der elektromotorischen Kraft.

Die Änderung der freien Energie einer reversiblen galvanischen Kette ist ein direktes Mass für deren elektrische Arbeit. Wenn E die E.K. der Kette und F das Faradayäquivalent ist, so ist:

$$\Delta \mathfrak{F} = -mFE,$$

wo m die Anzahl der Faradayäquivalente bedeutet, welche während der in Rede stehenden Reaktion durch die Kette hindurchfliessen, und zwar in der Richtung, in welcher die elektromotorische Kraft E den Strom zu schicken sucht.

Dieser Wert von $\Delta \mathfrak{F}$ kann nun in den Gleichungen (25) und (26) substituiert werden. Im erstern Falle erhalten wir eine Formel für die E.K., wenn sich nur ein einziger Stoff an dem elektrolytischen Vorgang beteiligt, wie in gewissen Konzentrationsketten. Im zweiten Falle

---

[1]) Wir hätten am Anfang die Aktivität mit Hilfe dieser Gleichung definieren können, und dies hätte zu einer Entwicklung unserer Gleichungen geführt, die, vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet, einfacher gewesen wäre, wie die hier gegebene.

kommen wir zu einer allgemeinen Gleichung, gültig für jede beliebige reversible Kette. Diese beiden Gleichungen sind:

$$E = \frac{RT}{mF} \ln \frac{\xi}{\xi'} \tag{27}$$

und:

$$E = \frac{RT}{mF} \ln K - \frac{RT}{mF} \ln \frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots}. \tag{28}$$

In Gleichung (27) ist m die Anzahl Faradayäquivalente, die den Übergang von einem Mol begleiten, in Gleichung (28) bedeutet es die gleiche Grösse für das Verschwinden von a Molen von A, b Molen von B usw.

Eine Anwendung von Gleichung (27) ist von besonderm Interesse. Wir können es als zugestanden betrachten, dass, immer wenn zwei Phasen miteinander in Berührung stehen, und eine gegebene Molekelart in einer von ihnen vorhanden ist, sie auch bis zu einem gewissen Grade in der andern Phase anwesend sein wird. Wenn z. B. ein Silberstab in eine Lösung von Silbernitrat taucht, so können wir annehmen, dass Silberionen nicht nur in der Lösung, sondern auch im Metall vorhanden sind. Der an einer solchen Elektrode während des Stromdurchganges stattfindende Vorgang kann daher angesehen werden als ein Übergang von Silberionen aus der Elektrode in die Lösung oder in umgekehrter Richtung. Gleichung (27) liefert deshalb einen Ausdruck für die Einzelpotentialdifferenz zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten. Wenn das fragliche Ion ein elementares (und einatomiges) ist, so ist m gleich ν, der Wertigkeit des Ions, und wir können Gleichung (27) in der folgenden Form schreiben:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\xi_M}{\xi_S}, \tag{29}$$

wo E die Einzelpotentialdifferenz, ξ_M die Aktivität des fraglichen Ions in der Elektrode und ξ_S die Aktivität des gleichen Ions im Elektrolyten darstellt. Es ist klar, dass die ξ_M dem elektrolytischen Lösungsdruck von Nernst sehr ähnlich ist, während aber letzterer bei gegebener Temperatur nicht nur vom Charakter der Elektrode, sondern auch von der Natur des Mediums, in welchem der Elektrolyt aufgelöst ist, abhängt, ist ξ_M bei gegebener Temperatur ausschliesslich vom Charakter der Elektrode abhängig. Während überdies Gleichung (29) allgemein wahr ist, trifft die Nernstsche Gleichung offenbar nur dann zu, wenn die Aktivität des Ions im Elektrolyten seiner Konzentration proportional ist. In der Anwendung der Gleichungen (29) und (27) auf die E. K. von Konzentrationsketten haben wir ein bemerkenswert nützliches Mittel, um zu bestimmen, wie sich im Falle unvollkommener Lösungen die Aktivität einer gegebenen Molekelart mit der Konzentration ändert.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, dass eine Aktivität genannte und mit der Fugazität der frühern Abhandlung eng verwandte Grösse so definiert werden kann, dass sie als ideales Mass für die Neigung einer gegebenen Molekelart dienen kann, sich aus dem Zustand, in welchem sie sich befindet, zu entfernen. Mit Hilfe dieser Grösse ist eine Reihe von Gleichungen erhalten worden, welche die gleiche Form haben, wie die jetzt allgemein verwendeten approximativen Gleichungen, aber doch vollkommen exakt und allgemein sind. Die Nützlichkeit dieser Gleichungen ist durch ihre Anwendung auf eine Reihe spezieller Probleme erwiesen worden. Aus jeder Gleichung lassen sich unmittelbar zwei angenäherte Gleichungen erhalten, die eine für den Dampfdruck eines Stoffes, die andere für seine Löslichkeit. Aus der Gleichung (23) und den ihr folgenden können direkt wichtige angenäherte Gleichungen abgeleitet werden, durch Substitution von Konzentrationen an Stelle von Aktivitäten.

Die allgemeinsten der abgeleiteten Gleichungen sind im folgenden zur bessern Übersicht zusammengestellt.

Für einen reinen Stoff:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT} \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} \tag{8}$$

Für einen Bestandteil eines Gemisches:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\bar{v}}{RT} \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\bar{\Upsilon} - P\bar{v}}{RT^2}. \tag{12}$$

Für alle Bestandteile eines Gemisches:

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + \cdots}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{v}{RT} \tag{16}$$

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + \cdots}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\Upsilon - Pv}{RT^2} \tag{17}$$

$$\left(\frac{N_1 \partial \ln \xi_1 + N_2 \partial \ln \xi_2 + \cdots}{\partial N_1}\right)_{P,T} = 0. \tag{18}$$

Für eine vollkommen verdünnte Lösung:

$$\left(\frac{N_2 \partial \ln \xi_2 + N_3 \partial \ln \xi_3 + \cdots}{\partial N_1}\right)_{P,T} = -1. \tag{20*}$$

Für den allgemeinsten Fall des chemischen Gleichgewichts bei einer gegebenen Temperatur:

$$\frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots} = K \text{ (eine Konstante)}. \tag{23}$$

Für die Änderung des Gleichgewichtsverhältnisses einer beliebigen Reaktion mit der Temperatur:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\mathfrak{U}}{RT^2}. \tag{24}$$

Für die Zunahme der freien Energie, wenn ein Mol eines gegebenen Stoffes von einem Zustand in einen andern übergeht:

$$\Delta \mathfrak{F} = RT \ln \frac{\xi'}{\xi}. \tag{25}$$

Für die Zunahme der freien Energie bei einer beliebigen chemischen Reaktion:

$$\Delta \mathfrak{F} = RT \ln \frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots} - RT \ln K. \tag{26}$$

Für die elektromotorische Kraft einer reversiblen Kette:

$$E = \frac{RT}{mF} \ln K - \frac{RT}{mF} \ln \frac{\xi_O^o \xi_P^p \cdots}{\xi_A^a \xi_B^b \cdots}. \tag{28}$$

Für das Einzelpotential an einer beliebigen Elektrode:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{\xi_M}{\xi_S}. \tag{29}$$

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Massachusetts Institute of Technology,
Boston, 8. Juni 1907.

Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle.

Von

D. Vorländer.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die chemischen Arbeiten über kristallinisch-flüssige Substanzen ergaben, dass die Anisotropie der Flüssigkeiten hervorgerufen wird durch die möglichst lineare Gestalt der Moleküle, und dass die chemischen Strukturformeln bis zu einem gewissen Grade die Anisotropie veranschaulichen[1]). Von Wichtigkeit war nun, die kristallographischen Verhältnisse zum Vergleich heranzuziehen; dem linearen Bau der Moleküle musste die Kristallform entsprechen. In der Tat stimmen alle Beobachtungen, welche von Lehmann, Schenck und mir an flüssigen Kristallen bisher gemacht wurden, darin überein, dass die flüssigen Kristalle optisch einachsig sind. Die kristallographischen und die chemischen Untersuchungen führen gemeinsam zu dem Resultat: Kristalle und Moleküle der anisotrop-flüssigen Substanzen sind einachsig oder annähernd einachsig gestaltet. Damit erhält der Lehmannsche Vergleich der Moleküle kristallinisch-flüssiger Substanzen mit Drahtstücken oder Blättchen, die sich bei der Bewegung in parallele Richtung stellen und so die Anisotropie bedingen, eine für die Theorie der Erscheinung wesentliche experimentelle Begründung.

Kürzlich habe ich gefunden, dass die flüssigen Kristalle im konvergenten polarisierten Licht Achsenbilder zeigen, und kann damit einen weitern Beitrag zur Einachsigkeit liefern.

Die Systembestimmung bei flüssigen Kristallen beruht auf folgenden ältern und neuern Beobachtungen:

1. Doppelbrechung. Sämtliche organischen, kristallinisch-flüssigen Verbindungen — ich habe deren in den vergangenen zwei Jahren etwa 150 neu aufgefunden und geprüft — sind stark doppelbrechend im flüssigen Zustande. Die Stärke der Doppelbrechung unterscheidet sich nicht von der der festen anisotropen Kristalle.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1970 (1907).

2. Kristalle mit abgerundeten Kanten und Flächen. Lehmanns Kristalltropfen der *p*-Azoxyphenoläther sind nach den Abbildungen[1]) optisch einachsig; man kann sie sich entstanden denken aus einer tetragonalen oder hexagonalen flüssigen Doppelpyramide, welche, der Oberflächenspannung unterliegend und die Kanten verlierend, Kugelform annimmt, doch so, dass eine gewisse Ordnung der Teilchen in der Richtung der Hauptachse erhalten bleibt.

Die steilen flüssigen Doppelpyramiden des ölsauern Ammoniums sind gleichfalls optisch einachsig, da sie nach Lehmann[2]), in Richtung der Achse betrachtet, zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheinen.

3. Auslöschungsrichtung. Die flüssigen Kristallstäbchen von Azoxybenzoesäureäthylester und Azoxyzimtsäureester, die oft das ganze mikroskopische Gesichtsfeld durchwachsen, haben gerade Auslöschung; die Auslöschungsrichtung ist stets parallel der Hauptwachstumsrichtung. Die Stäbchen und Blättchen entsprechen den Prismen bei festen Kristallen[3]).

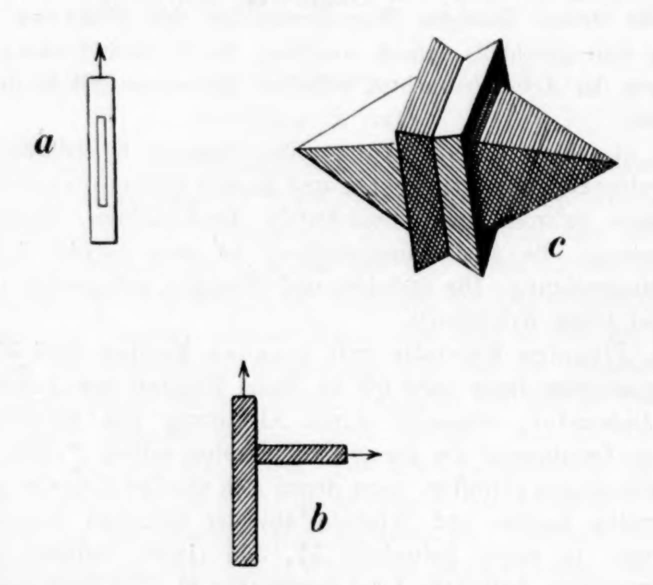
4. Flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln. Im vergangenen Jahre habe ich an einem Präparat von Azoxybromzimtsäureester, dargestellt durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tetrabromid des Azoxyzimtsäureesters mittels Pyridin, zufällig die Bedingungen getroffen, unter denen sich flüssige Kristalle mit nahezu geraden Kanten und Winkeln aus der isotropen Schmelze entwickelten. In dieser Zeitschrift **57,** 363 (1906) befindet sich eine photographische Aufnahme der Kristalle (Fig. 8). Zur Ergänzung mögen noch einige Zeichnungen dienen.

a ist die Form der beobachteten rechteckigen Blättchen, die zwischen gekreuzten Nikols eine Auslöschungsrichtung parallel der Hauptwachstumsrichtung wie die rundlichen, flüssigen Stäbchen haben. Beim Kristallisieren, beim Übergang des eingezeichneten kleinern in das grössere Blättchen wächst wie bei einem ähnlichen festen Kristalle die kurze Seite langsamer als die lange Seite. Beim Zusammentreffen mit gleichartigen Seiten schmelzen die Blättchen zusammen. Die für den Azoxybenzoesäureester geltenden schematischen Zeichnungen von Lehmann[4]) veranschaulichen auch die Vorgänge beim Zimtester. Berühren sich aber zwei Blättchen mit verschiedenen Seiten im rechten Winkel,

---

[1]) O. Lehmann, „Flüssige Kristalle". Leipzig 1904, S. 54.
[2]) Ebenda, S. 33.
[3]) Ebenda, S. 32.
[4]) Ebenda, S. 37.

so behalten sie die Stellung *b*, und bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols werden beide Blättchen gleichzeitig in Richtung der Pfeile ausgelöscht. Da die Blättchen jede beliebige Lage einnehmen, so ist eine Täuschung etwa in dem Sinne, dass die Gestalt und das optische Verhalten durch einen Zug oder Druck innerhalb der Flüssigkeit veranlasst ist, ausgeschlossen. Hier liegen wirkliche Kristalle vor, die ihren Namen nicht minder redlich verdienen, als andere starre Kristalle.



Dasselbe in flüssigen Stäbchen und Blättchen kristallisierende Präparat von Azoxybromzimtester nahm unter Bedingungen, die sich leider nicht definieren liessen, die Gestalt völlig entwickelter flüssiger Bipyramiden an, deren Basen quadratisch geformt und parallel verwachsen waren. Die Figur *c* zeigt eine naturgetreue Abbildung dieser Kristalle, doch stark vergrössert. Die kleinen, zierlich entwickelten Kristalle schwebten zu Dutzenden in der Schmelze. Bei minimaler Änderung der Temperatur verwandelten sie sich in mehrkernige Kristalltropfen. Auch die rechteckige Gestalt der Blättchen und Stäbchen ging bei sehr geringer Temperaturerniedrigung, oft schon am etwas kühlern Rande des Gesichtsfeldes verloren; die Ecken wurden abgerundet.

Man kann zwar die Winkel an den flüssigen Pyramiden nicht messen, doch ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die vorliegenden flüssigen Kristalle optisch einachsig sind und dem tetragonalen System angehören. Die Stäbchen entsprechen dem tetra-

gonalen Prisma, die parallel verwachsenen Gebilde der tetragonalen Pyramide.

5. Pseudoisotropie. Lehmann[1]) beobachtete beim Überhitzen unreiner Substanzen oder Mischungen zwischen Objektträger und Deckglas, dass das anfangs aufgehellte Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nikols sich verdunkelte, wie bei einer isotropen Schmelze. Gleichwohl ist die Schmelze noch doppelbrechend, denn das schwarze Feld hellt sich vorübergehend stark auf beim gelinden Aufdrücken mit der Nadel und unterscheidet sich dadurch von der wahren isotropen Masse. Pseudoisotropie an chemisch reinen Verbindungen fand ich unter vielen andern bei Anisal-*p*-aminoacetophenon und Anisal-*p*-aminozimtsäureester[2]). Eine vollständige Verdunklung des Gesichtsfeldes tritt nur ein, wenn die Schicht der Schmelze zwischen Objektträger und Deckglas dünn ist. Die Verdunklung erfolgt nach der Erklärung Lehmanns deswegen, weil die flüssigen Kristalle optisch einachsig sind und sich infolge der Richtkraft des Glases parallel der Mikroskopachse stellen. Auch an einseitig, ohne Deckglas aufliegenden Tropfen sah ich bei *p*-Diacetyldioxystilben und *p*-Phenylbenzalanisidin eine wenigstens partielle Pseudoisotropie. Die Erscheinung entspricht bei festen Kristallen der Verdunklung von senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platten, die in der Richtung der Achse beobachtet werden.

6. Achsenbilder. In Verfolgung des Vergleichs zwischen pseudoisotropen Flüssigkeiten und den festen Platten habe ich meine neuen Substanzen im konvergenten, polarisierten Licht geprüft. Kristallinische Flüssigkeiten geben im allgemeinen im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nikols kein Bild, abgesehen von einigen Farberscheinungen. Beim Übergang vom amorph-flüssigen in den kristallinisch-flüssigen und in den kristallinisch-festen Zustand zieht nur ein Schatten über das Gesichtsfeld. Ganz oder teilweise pseudoisotrope Schmelzen liefern dagegen prachtvolle Achsenbilder, die in ihrer Deutlichkeit und Färbung den bekannten Interferenzsystemen fester Kristallschnitte nicht nachstehen. Dabei sind die pseudoisotropen (dunkel-anisotropen) Phasen ziemlich dünnflüssig, sehr viel flüssiger als die hell-anisotropen Phasen. Es eröffnet sich hier ein Blick in die Kristalloptik flüssiger Körper. Die bisher geprüften Substanzen verhalten sich ziemlich gleich. Am besten zur Beobachtung geeignet ist Anisalaminozimtsäureester. An dickerer Schicht sieht man beim Abkühlen und Übergang des isotropen in den dunkel-aniso-

[1]) Ebenda, S. 80.

[2]) Vorländer, Diese Zeitschr. **57**, 360 (1906).

tropen, bzw. pseudoisotropen Zustand plötzlich ein schwarzes Kreuz mit konzentrischen farbigen Ringen entstehen. Die Figur entspricht im Ruhezustand nach vorübergehender Verzerrung dem Achsenbilde optisch-einachsiger fester Kristalle; doch sind die innern Ringe meist nur kreisähnlich, und bei Drehung des Objekts öffnet sich das Kreuz ein wenig und schliesst sich wieder, wie bei optisch-zweiachsigen Kristallen mit sehr kleinem Achsenwinkel oder wie bei optisch einachsigen, nicht ganz einheitlichen Kristallen. Bei Verschiebung des Präparats und beim Aufdrücken treten mannigfache Verzerrungen der Figur auf, die beim Übergang in den hell-anisotropen Zustand vorübergehend ein den optisch-zweiachsigen Kristallen ähnliches, doch stark verzerrtes Kurvensystem mit zwei dunklen Austrittspunkten der Achsen annimmt und dann ganz verschwindet. Stellt man die Nikols parallel, so erscheint genau wie bei festen Kristallen ein weisses Kreuz mit komplementären Farbenringen. Weitere Änderungen treten auf bei Betrachtung der Figur mit Gips- und Glimmerblättchen, oder wenn die Schmelze zwischen Objektträger und Deckglas keilförmig ist. Während der Dauer des Abkühlens von 136° bis auf 117° bleibt das Achsenbild des Zimtesters unverändert im Ruhezustand; es ist also nicht so empfindlich gegen Temperaturänderung wie z. B. das Achsenbild vom Gips, welches beim Erhitzen und Abkühlen eigenartige Verwandlungen durchmacht.

Die nicht erwartete Öffnung des Kreuzes zu Hyperbeln bei Drehung des Objekts könnte man darauf zurückführen, dass eine dickere Schicht der Substanz nur teilweise optisch einachsig ist. Ich fand jedoch, dass auch sehr dünne Schichten, bei denen man natürlich nur schwarze Kreuze, bzw. Hyperbeln und keine farbigen Ringe sieht, gegen Drehung empfindlich sind. Durch Hin- und Herschieben des Präparats liess sich feststellen, dass die Öffnung am Kreuz von der Lage des Objekts abhängt, vielleicht auch von dem Adhäsionsdruck der zwischen den Gläsern als Häutchen eingeschlossenen Schmelze. In einigen Lagen war die Änderung durch Drehung äusserst gering. An gleicherweise eingepressten, isotropen Schmelzen entsteht kein Interferenzbild.

Die Achsenbilder der flüssigen Kristalle kommen in Übereinstimmung mit den übrigen Kristallbeobachtungen den Interferenzfiguren optisch einachsiger Kristalle am nächsten und liefern einen neuen Beweis für die Einachsigkeit und überhaupt für die kristallinische Beschaffenheit der Flüssigkeiten.

Halle a. S., September 1907.

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen.

Von

Theodore William Richards,

unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink und F. Bonnet jr.

III. Die lineare Kompressibilität von Kupfer und Eisen und die kubische Kompressibilität von Quecksilber.

Von

Theodore William Richards und Francis Newton Brink[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Die neuen Bestimmungen der Kompressibilitäten der Elemente beruhen alle auf derjenigen des Quecksilbers. Eine Änderung in dem für diese Konstante angenommenen Werte würde alle andern beeinflussen. Allerdings könnten zwar ihre Reihenfolge und ihre Grössenordnung nicht verändert werden, wenn sich ein Unterschied des für Quecksilber angenommenen Wertes von dem wirklichen herausstellt. Nichtsdestoweniger hielten wir es der Mühe für wert, vor der Veröffentlichung einer derartig grossen Anzahl neuer Zahlen neues Versuchsmaterial über diesen so wichtigen Grundwert zu erlangen.

Die neue Methodik von Richards und Stull wurde zur Bestimmung der Kompressibilität des Quecksilbers in der folgenden Weise benutzt: Es wurden die Unterschiede zwischen den Kompressibilitäten von Eisen und Quecksilber einerseits und von Kupfer und Quecksilber andererseits bestimmt und dann durch Addieren dieser Differenzen zu den absoluten kubischen Kompressibilitäten dieser Metalle (wie sie sich aus linearen Messungen unter Druck bestimmten) die absolute kubische Kompressibilität des Quecksilbers bestimmt.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

Der erste Teil dieses Programms wurde dadurch ausgeführt, dass wir die fraglichen festen Metalle unter Wasser und Quecksilber in einem Glasmantel zusammenpressten, der ganz denjenigen glich, die wir bei den ähnlichen Arbeiten über Alkalimetalle und Nichtmetalle benutzt hatten; Versuche, wie Rechnungen waren ganz analog den dort beschriebenen Vorgängen. Weil man wegen der sonst eintretenden Amalgamation das Quecksilber mit dem Kupfer nicht in Berührung kommen lassen durfte, war in diesem Falle mehr Wasser zum Einhüllen des festen Stoffes nötig, als im Falle des Eisens. Selbst in diesem letztern Falle aber wurde die Gegenwart von Wasser als höchst wünschenswert empfunden, um kleine Höhlungen und Unebenheiten auszufüllen, von denen das Quecksilber durch seine grosse Oberflächenspannung ferngehalten wurde.

Die festen Metalle wurden in Gestalt des reinsten Handelskupfers und Schmiedeeisens, gehämmert und sorgfältig in den Mantel eingepasst, — verwendet. Besonders beim Eisen war mächtiges Hämmern erforderlich; bei vorläufigen, als fehlerhaft verworfenen Bestimmungen hatten wir Anzeichen für das Vorhandensein feiner Poren in dem Metall gefunden. Die schliesslich benutzten Stücke ergaben durchaus befriedigende Resultate. Das Quecksilber wurde mit den bekannten Mitteln sorgfältig gereinigt.

Ganz wie bei den andern Stoffen wurde der Mantel zunächst mit reinem Quecksilber gefüllt und eine Reihe von Bestimmungen der Drucke ausgeführt, die nötig waren, um sukzessive zugefügte, gewogene Quecksilberkügelchen bis zum genauen Kontakt mit einem im engen Zweig des Mantels befindlichen fein zugespitzten Platindraht zusammenzupressen. Dieser Vorgang wurde in dem Mantel dann mit über dem Quecksilber befindlichen reinen Wasser wiederholt, wodurch wir die früher in Einzelheiten mitgeteilten Zahlen über die Kompressibilität des Wassers erhielten. Und schliesslich wurde dasselbe nochmals mit dem festen Metall und einer kleinen Menge Wasser im selben Mantel wiederholt. Die Zahlen über die ersten beiden Bestimmungsreihen sind in der vorstehenden Abhandlung bereits gegeben; die letzte dieser drei Zahlenreihen wird dagegen in der untenstehenden Tabelle zusammen mit den aus allen drei Reihen berechneten Ergebnissen gegeben.

Die Berechnung wurde gemäss der nur etwas umgeformten gewöhnlichen Gleichung:

$$\beta_{Cu} - \beta_{Hg} = \frac{(W - W_0 - 0{\cdot}2031\,K)D}{5428\,A}$$

durchgeführt.

Bestimmung der Differenzen der Kompressibilitäten von Eisen und Kupfer und Quecksilber.

Versuchsnummer	Metall	Metallgewicht	Wassergewicht	Gewichte an zugefügtem Quecksilber. Die entsprechenden Drucke stehen bei:					Nr. des Mantels	Differenz zwischen den Kompressibilitäten des festen Metalls und Quecksilbers $(+\beta_M = \beta_{Hg})$ 100–500 kg/qcm
1	*Cu*	75·410	1·560	0	0·116	0·218	0·312	0·027	VIII	— 0·00000320
				61	229	383	530	100		
2	*Cu*	75·410	1·560	0	0·062	0·170	0·302	0·166	VIII	— 0·00000324
				58	148	306	515	300		
3	*Cu*	54·57	3·585	0	0·123	0·552	0·782	0·095	VIII	— 0·00000319
				76	141	378	511	127		
4	*Cu*	152	2·166	*0	0·123	0·283	0·413	0·069	III	— 0·00000315*
				90	230	427	599	167		
							Mittelwert für Kupfer			— 0·00000319
5	*Fe*	69·95	0·833	0	0·045	0·093	0·125	0·051	VIII	— 0·00000332
				53	216	395	527	237		
6	*Fe*	133·2	1·925	*0	0·116	0·215	0·301	0·127	III	— 0·00000333*
				75	236	386	516	250		
							Mittelwert für Eisen			— 0·00000332

Die Ergebnisse sind so übereinstimmend, dass kein Zweifel bestehen kann, dass die Differenz zwischen den Kompressibilitäten von Quecksilber und Kupfer nicht weit von 0·00000319, und die entsprechende Differenz für Eisen nicht weit von 0·000003325 entfernt ist. Die negativen Zeichen in der Tabelle bedeuten, dass beide feste Stoffe weniger zusammendrückbar sind, als Quecksilber.

Apparat zur Bestimmung der linearen Kompressibilität von Kupfer und Eisen.

Nachdem so die Differenzen bestimmt waren, verblieb noch die Bestimmung der absoluten linearen Kompressibilitäten von Kupfer und Eisen — eine Angelegenheit, die viel mehr Schwierigkeiten machte, als die vorige. Die zur Erreichung dieses Zweckes benutzte Methodik war im Prinzip wesentlich übereinstimmend mit der von Amagat verwandten. Der Apparat war jedoch etwas einfacher und zufälligen Fehlern weniger ausgesetzt. Das Metall, dessen Kompressibilität zu bestimmen war, wurde zu einer 2·6 m langen dünnen Stange abgedreht. Diese Stange wurde dem Drucke ausgesetzt und dabei ihre Längen-

*) Diese Bestimmungen wurden von W. N. Stull ein Jahr vor den übrigen angestellt. Es wurde bei ihnen Mantel III benutzt, der in der vorstehenden Arbeit über die Nichtmetalle beschrieben ist.

veränderung mit grosser Sorgfalt gemessen. Zu diesem Zwecke befand sich die Stange in einem Stahlmantel von besonderer Konstruktion.

Dieser Apparat wird von Fig. 1 im Durchschnitt gezeigt. Der Mantel, zur Aufnahme der Stange, dessen äusserste Enden fast in Naturgrösse wiedergegeben sind, während die übrige Anordnung in stark verkleinertem Masstabe dargestellt ist, bestand aus einem Stahlzylinder E von nahezu 3 m Länge, 23 mm äusserm Durchmesser und 7 mm lichter Weite. Dieser Stahlzylinder wurde von einem dünnwandigen Eisenrohr LL mit 8 cm lichter Weite umgeben, in welches Wasser zum Konstanterhalten der Temperatur kam. In dem Innern von LL war eine starke Eisenstange K festgeschraubt, die den Fixpunkt A zu tragen hatte. Das Wasser im Mantel wurde durch Auf- und Niederbewegen von hufeisenförmig gebogenen Metallstücken gerührt, die in 30 cm Abstand voneinander angebracht waren. Der Hub dieses komplizierten Oszillationsapparates betrug etwa 5 Zoll.

Es wurde nicht nur der ganze Apparat auf einer möglichst genau konstanten Temperatur erhalten, sondern sogar die ganze Arbeit in einem Zimmer ausgeführt, dessen Temperatur auf 0·1° genau reguliert war. Das Zimmer wurde durch einen Gasofen erwärmt, der mit einem wasserstoffbarometrischen, elektrischen Regulator[1]) zur Regulierung der Gaszufuhr in Verbindung stand. Die Luft des Zimmers wurde durch einen grossen elektrischen Fächer stetig bewegt erhalten.

Auf das obere Ende von E war die Kappe D aufgeschraubt, durch deren Mitte der Schraubbolzen C führte. Zur Sicherung guter Dichtung waren die Gewindegänge dieses Schraubbolzens verzinnt. Der Bolzen war in seiner Achse fast zu seiner ganzen Länge mit einem engen Loche versehen, in dem sich lose die Stahlnadel B befand. Das untere Ende des Bolzens trug eine kräftige, aber sehr fein zugespitzte Platinspitze F, die etwa 1 cm Länge hatte.

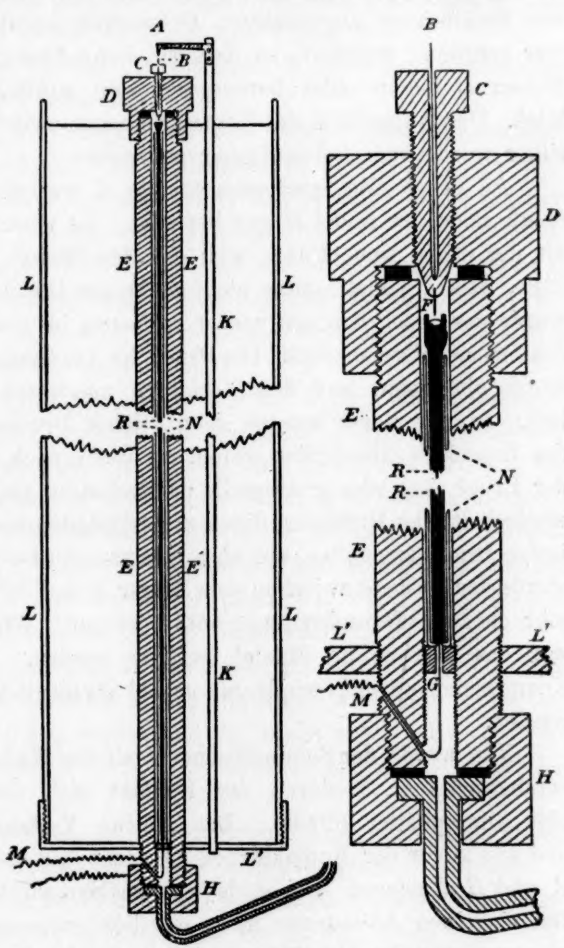
Schräg in das untere Ende des Stahlzylinders war ein Loch zur Durchführung eines isolierten Kupferdrahtes M gebohrt, der am untern Ende der zu messenden Metallstange R befestigt war. Dieser Kanal wurde mit Hilfe von Marineleim druckdicht gemacht.

G war ein in der Achse durchbohrtes Stahlstück, das in gleicher Höhe wie das untere Ende des Wassermantels befestigt war. Der Zweck dieses Stückes war, der zu messenden Metallstange ein festes Widerlager darzubieten.

Die Metallstange nun wurde durch Aufschieben mehrerer Stücke

[1]) Regand und Fouillard, Zeitschr. für wiss. Mikroskop. **20,** 138, (1903); vergl. auch Richards und Mark, Proc. Amer. Acad. **41,** 119 (1905).

lose passenden Glasrohres N elektrisch isoliert. Das untere Ende des Rohres umfasste dasjenige der Metallstange fast bis zum Abschliessen, so dass die Stange auf einer 1 mm dicken Glasschicht aufruhte. Der oberste Teil der Metallstange war im Durchmesser etwas stärker gehalten als das übrige, und hatte ganz oben eine eingedrehte Vertiefung, in dem ein Tropfen Quecksilber für die Herstellung des elektrischen Kontaktes mit der Platinspitze F untergebracht war. Dieser Teil der Stange war in ein Stück dünnen Seidenzeuges, mit Ausnahme der obern Vertiefung, eingewickelt. Auf diese Weise konnte man die Stange vollständig isolieren, vorausgesetzt natürlich, dass die den Druck übertragende Flüssigkeit ein Nichtleiter war.



Apparat zur Bestimmung der linearen Kompressibilität.

Zur Übertragung des Druckes wurde klares Paraffinöl benutzt, das durch die Muffe H am untern Ende eintrat. Amagat benutzte Wasser, doch stellte es sich bei den vorliegenden Versuchen heraus, dass es unmöglich ist, die Metallstange entsprechend zu isolieren, wenn diese Flüssigkeit in einem Stahlzylinder enthalten ist.

Die Arbeitsmethodik war die folgende: Nach dem Montieren wurden der Stahlzylinder E einerseits und die Stange R anderseits mit den beiden Polen einer schwachen galvanischen Zelle verbunden, wobei in

den Stromkreis ein empfindliches Zeigergalvanometer eingeschaltet war. Nachdem alles gut adjustiert war, wurde der Schraubbolzen *C* gedreht, bis die Platinspitze gerade die Quecksilberoberfläche in dem oben auf der Metallstange angebrachten Gefässchen berührte. Die Platinspitze war sorgfältig zentriert, so dass sie beim Drehen, gleichgültig ob der Bolzen *C* hinein- oder herausgeschraubt wurde, genau in der Mitte blieb. Der Augenblick des Kontaktschlusses zwischen Spitze und Quecksilber wurde vom Galvanometer angegeben.

An der bereits erwähnten Stange *K* war der Zeiger *A* über dem obern Ende der Nadel *B* gut befestigt. Es wurde nun Druck gegeben, bis der Strom sich öffnete, weil die Metallstange sich so sehr verkürzt hatte, dass die Platinspitze nicht mehr das Quecksilber berührte. Dann wurde der Druck langsam wieder entlassen, bis das Galvanometer wieder den Stromschluss anzeigte. Der Druck im Augenblicke des Stromschlusses wurde abgelesen, und dies Verfahren mindestens zwanzigmal wiederholt. In der Regel wurden zehn solcher Drucke, die zur Herstellung des Kontaktes erforderlich waren, der Reihe nach abgelesen, dann wurde der Druck ganz oder grossenteils nachgelassen, und das ganze Verfahren wiederholt. Der Mittelwert dieser zwanzig Ablesungen wurde dann als derjenige Druck angesehen, der zum Kontaktschlusse erforderlich war. Nun wurde der Abstand zwischen dem Zeiger *A* und der Nadel *B* mittels eines sehr genauen Fernrohrmikrometers bestimmt. Während der ganzen Zeit war das Wasser im Mantel gerührt worden. Hierdurch sollte die Kompressionswärme verteilt und sobald als möglich unschädlich gemacht werden.

Nun wurde der Schraubbolzen *C* mit der Nadel *B* um etwa 0·15 mm herabgeschraubt, wodurch der Kontakt sich erst in der Nähe von 500 Atmosphären öffnete. Das gleiche Verfahren wurde wiederholt und wie zuvor der Kontaktdruck bestimmt und die Entfernung zwischen *A* und *B* abgelesen. Bei so hohen Drucken wurde der Druck zwischen den einzelnen Ablesungen nicht plötzlich entlassen, weil hierdurch die Stange wegen der Abkühlung sich hätte verkürzen können. Statt dessen wurde der Druck, vor der zweiten Reihe von Ablesungen, nachdem man ihn langsam über etwa 200 Atmosphären hatte fallen lassen, ganz langsam wieder erhöht. Meistenteils stimmten die beiden Reihen befriedigend überein.

Aus diesen Zahlen kann man ersichtlich berechnen, um wieviel die Stange sich bei einer beliebigen Druckzunahme verkürzt haben würde.

Um sich zu versichern, dass der Apparat während des Versuches nicht eine zufällige Veränderung erlitten hatte, wurde der Bolzen *C*

nachher wieder zurückgeschraubt, bis die Platinspitze gerade wieder die Quecksilberoberfläche berührte, und nun wurden die Anfangsprozeduren wiederholt, wobei sich gewöhnlich eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den ersten Feststellungen ergab.

Auf diese Weise wurden die absoluten linearen Kompressibilitäten von Eisen und Kupfer bestimmt.

Zur Auffindung des wirklichen Wertes mussten an der beobachteten linearen Zusammenziehung der Metallstange in diesem Apparate kleine Korrektionen angebracht werden. Diese Korrektionen waren zunächst die Kontraktion der Platinspitze; dann der von der millimeterdicken Glasschicht herrührende Fehler, auf der die Metallstangen wegen der Isolation aufruhten; und drittens die Kontraktion des Quecksilberkügelchens unter Druck. Alle drei Korrektionen sind negativ, so dass sie den Kompressibilitätswert erniedrigen.

Von diesen Korrektionen lassen sich die beiden ersten durch einfaches Addieren einer Korrektion zur wirklichen Länge der Metallstange sehr einfach erledigen. Da Platin etwa halb so kompressibel wie Eisen ist[1]), so war die Platinnadel etwa 5 mm Eisen äquivalent, und da Glas etwa sechsmal so kompressibel ist wie Eisen, entsprach der Millimeter Glas 6 mm Eisen. Es verhielt sich also die Eisenstange einschliesslich der Platinspitze oben und des Glases unten, wie wenn sie 2·68 m lang wäre — anstatt 2·67 m, was sie wirklich war. Beim Kupfer ist die prozentische Korrektion etwas kleiner, aber nicht unterschiedlich genug, um die eben gegebenen Zahlen zu beeinflussen. Weil diese Korrektionen insgesamt nur etwa 0·4% ausmachen und somit unter der Genauigkeitsgrenze unserer Messungen liegen, könnten sie alle ganz vernachlässigt werden.

Die dritte Korrektion ist schon ernster und auch weniger leicht anzubringen. Ihre Grösse lässt sich folgendermassen berechnen: Der Quecksilbertropfen wog 0·23 g und hatte folglich ein Volumen von 16·6 cmm. Da der Durchmesser der Höhlung, in der er lag, 3 mm war, d. h. ihr Querschnitt 7·1 qmm betrug, so muss unter Berücksichtigung der Krümmung des Meniskus das Quecksilber nahezu 3 mm tief gestanden haben. Das Quecksilberkügelchen muss sich unter Druck um

$$0{\cdot}0000037 \,.\, 400 \,.\, 16{\cdot}6 = 0{\cdot}0246 \text{ cmm}$$

verändert haben. Auf eine Halbkugel von 7 qmm Querschnitt ausgedehnt, würde diese Volumenabnahme einen Fall von 0·0035 mm bedingt haben. Anderseits würde aber die Zusammenziehung der das Quecksilber hal-

[1]) Vergl. w. u. Richards und Stull, Abhandlung IV., S. 192 u. 193.

tenden Schale die Flüssigkeit um 0·0003 mm haben steigen lassen, wenn das Quecksilber selbst sein Volumen nicht verändert hätte. Der Unterschied zwischen diesen Werten, nämlich 0·0032 mm, kann gut als wahrscheinliches Sinken des Quecksilbers in der Eisenschale unter Druck angesehen werden, und 0·0031 als wahrscheinliches Sinken in dem Kupferschälchen. Es ist vorausgesetzt, dass die Gestalt des Meniskus sich nicht merklich ändert, weil Druck der von 500 Atmosphären unerheblich im Vergleich zu dem wahrscheinlichen Binnendrucke des Quecksilbers ist; immerhin bestimmte uns zur Verwendung zweier verschiedener Metalle die Besorgnis, dass eine kleine Veränderung der Oberflächenspannung die Gestalt des Meniskus unter Druck verändern könnte. Offenbar würde dies bei dem konkaven Meniskus in dem Kupferschälchen den entgegengesetzten Einfluss ausüben, wie bei dem konvexen Meniskus in der Eisenschale. Da die gesamte Kontraktion des Eisens über das gleiche Druckgebiet 0·13 mm betrug, so bedingte die Gegenwart des Quecksilbers eine Korrektion von 2·4 %. Diese lässt sich sehr bequem durch eine weitere Zufügung zu dem Werte für die Länge der Stange anbringen, die auf diese Weise 2·74 statt 2·68 m wird. Bei der Kupferstange war die wirkliche Länge der Stange 2·69 m und die korrigierte Länge 2·74 m.

Man sieht, dass noch ein weiterer, sehr kleiner Fehler durch das Herabsinken der Schraubenblende, auf der die Stange aufruht, wegen der Erweiterung des Stahlrohres durch Druck bedingt werden kann. Wegen des kleinen innern Durchmessers des Stahlrohres muss ein solcher Fehler sehr klein bleiben, weswegen auch keine Korrektion für ihn angebracht wurde. Die Schwierigkeit könnte dadurch vollständig beseitigt werden, dass man das Gewinde flachgängig schneidet, d. h., dass die tragenden Gewindeflächen radial horizontal liegen.

Das Mikrometer, mit dem die Ablesungen für Längenveränderungen gemacht wurden, war nach einer genauen Millimeterskala sorgfältig geeicht worden, deren Fehler durch das National Bureau of Standards zu Washington bestimmt war. Natürlich war die Skala während dieser Eichung in genau die gleiche Entfernung vom Fernrohr gebracht worden, wie es nachher die zu messenden Punkte waren. Die folgeweisen Messungen zeigen eine Maximalabweichung vom Mittel von etwa 0·02 mm im Falle des Eisens und etwas mehr im Falle des Kupfers. Eine kleinere Fehlergrenze wäre wünschenswert gewesen, weil wir uns aber in dieser Hinsicht nicht verbessern konnten, musste eine grosse Anzahl von Bestimmungen gemacht werden. Die Abweichungen von wirklicher Konstanz rührten wahrscheinlich teilweise von Temperatur-

unregelmässigkeiten her, weil es trotz der grossen angewendeten Mühe sich als unmöglich herausgestellt hatte, die Temperatur während eines Versuches ganz konstant zu erhalten.

Aus den so bestimmten linearen Kompressibilitäten wurden die kubischen Kompressibilitäten sehr einfach durch Multiplikation mit 3 gefunden. Diese einfache Berechnung hat zur Voraussetzung, dass die Stangen nach allen Richtungen hin gleich kompressibel waren — eine Annahme, die im Falle dieser reinen elementaren Stoffe nicht unbillig erscheint. Trotzdem müsste man, wenn eine sehr grosse Genauigkeit angestrebt wird, besondere Sorgfalt darauf verwenden, dass die Struktur des Metalls nach allen Richtungen hin die gleiche ist. Wahrscheinlich würde dies durch Erhitzen bis fast zum Schmelzpunkte zu erreichen sein. Im vorliegenden Falle wurde diese Vorsichtsmassregel für überflüssig angesehen.

In den folgenden Tabellen (S. 180) ist jede numerierte Bestimmung in ihren beiden Teilen getrennt angegeben — dem einen, wo der Druck zunimmt, dem andern, wo er abnimmt.

Es wird auffallen, dass die Kompressibilitätswerte:

für Eisen = 0·000000385
und für Kupfer = 0·00000051

sehr erheblich von den durch Amagat[1]) gefundenen Werten:

Eisen = 0·00000068
Kupfer = 0·00000086

abweichen. Diese letztern Werte waren aber von der etwas willkürlichen und unsichern Theorie von Poisson abhängig, weswegen Amagat seine Arbeit über die lineare Kompressibilität der Metalle ganz verwarf und nicht einmal willens war, seine Ergebnisse zu veröffentlichen. Die vorliegenden direkten Bestimmungen haben den Vorteil, dass sie frei von allen mathematischen Annahmen sind, und wenn sie angenommen werden, muss offenbar die von Amagat benutzte mathematische Methodik solchermassen modifiziert werden, dass in den Fällen von Eisen und Kupfer das Ergebnis sich um etwa 42% vermindert. Diese Schlussfolgerung lässt Zweifel an der richtigen Grösse der Poissonschen Koeffizienten entstehen; mit Ausnahme allerdings der amorphen Stoffe, wie etwa Glas, die gut übereinstimmende Ergebnisse mit beiden Methoden liefern.

Nun ist es möglich, die Kompressibilität von Quecksilber zwischen 100 und 500 Atmosphären Druck zu berechnen, indem man die Dif-

[1]) Loc. cit.

Zahlen über die Kompressibilität von Eisen.

Wirkliche Länge des Eisenstabes = 2·67 m
Korrigierte „ „ „ = 2·74 m
1 Teilstrich des Mikrometers = 0·00625 mm

Beobachtung Nr.	Korrigiertes Druckgebiet	Längenunterschied (in Mikrometerteilstrichen)	Beobachtete lineare Kompressibilität $\times 10^9$	Kubische Kompressibilität $\times 10^6$
1	+ 472	+ 26	125	38
	— 325	— 18	127	38
2	+ 446	+ 25	127	38
	— 280	— 17	138	21
3	+ 480	+ 30	142	43
	— 466	— 25	121	36
4	+ 419	+ 22	118	36
	— 408	— 20	110	33
5	+ 445	+ 25	127	38
	— 437	— 26	134	40
6	+ 414	+ 21	114	34
	— 426	— 24	127	38
7	+ 565	+ 35	140	42
	— 572	— 37	147	44
8	+ 397	+ 22	126	38
	— 394	— 22	127	38

Gesamter Mittelwert: $\beta_{Fe} = 0{\cdot}000000385 \pm 0{\cdot}000000005$.

Zahlen über die Kompressibilität von Kupfer.

Wirkliche Länge der Kupferstange = 2·69 m
Korrigierte „ „ „ = 2·74 m
1 Teilstrich des Mikrometers = 0·00625 mm

Beobachtung Nr.	Korrigiertes Druckgebiet	Längenunterschied (in Mikrometerteilstrichen)	Beobachtete lineare Kompressibilität $\times 10^9$	Kubische Kompressibilität $\times 10^6$
1	+ 459	+ 39	194	58
	— 451	— 38	192	58
2	+ 438	+ 29	151	45
	— 432	— 30	158	47
3	+ 480	+ 36	171	51
	— 480	— 32	152	46
4	+ 512	+ 42	187	56
	— 506	— 44	197	59
5	+ 432	+ 29	152	45
	— 442	— 30	154	46

Gesamter Mittelwert: $\beta_{Cu} = 0{\cdot}00000051 \pm 0{\cdot}00000004$.

ferenzen zwischen den Kompressibilitäten der festen Metalle und Quecksilber zu den eben gegebenen Werten addiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Kompressibilität von Quecksilber zwischen 100 und 500 Atmosphären.

I.	0·000000385 + 0·000003325	=	0·00000371
II.	0·00000051 + 0·00000319	=	0·00000370
	im Mittel		0·000003705

Die gute Übereinstimmung dieser Resultate muss zum Teil zufällig sein, weil sie grösser ist als der grosse wahrscheinliche Fehler des Resultates beim Kupfer. Die am Eisen bestimmte Zahl 3·71 ist viel sicherer und soll als Wert für die Kompressibilität des Quecksilbers angenommen sein. Es ist interessant und befriedigend, zu sehen, dass diese Ergebnisse auch mit den Amagatschen Zahlen übereinstimmen, wenn man diese für die Änderung der Kompressibilität bei hohem Druck korrigiert. Amagat fand 0·00000392 als Kompressibilität von Quecksilber unter kleinen, in gewöhnlichen Atmosphären gemessenen Drucken. Korrigiert für die Abnahme der Kompressibilität mit dem Druck und auf die metrische Drucknorm umgerechnet wird dieser Wert zu 0·00000370[1]), was mit dem oben gegebenen Werte wesentlich stimmt. Die Arbeiten aus sehr früher Zeit sind ausreichend von Aimé kommentiert worden, und die noch vor Amagat ausgeführten Arbeiten von diesem selbst. Die frühern Werte lassen sich mit denen Amagats in bezug auf Genauigkeit gar nicht vergleichen. Der neuere, von de Metz[2]) bestimmte Wert, 0·00000390 bei 20° unter kleinen Drucken hängt ebenso, wie der von Amagat bestimmte, von den Annahmen der Elastizitätstheorie ab und ist deswegen auch nicht zuverlässiger als dieser.

Aus diesem Grunde kann das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung (in Kilogrammen pro Quadratzentimeter ausgedrückt 0·00000371, in Megabars ausgedrückt 0·00000379 und in Atmosphären ausgedrückt 0·00000383) als wahrscheinlichster Wert angenommen werden, weil er allein auf wirkliche Messungen sich gründet. Trotzdem kann man natürlich mit verbessertem Apparat und grösserm Zeitaufwand auf die gleiche Weise noch bessere Ergebnisse erzielen. Es seien deshalb diese Ergebnisse mehr als vorläufige angesehen, die die Veröffentlichung deswegen lohnen, weil sie das Arbeiten eines zweckmässigen Apparates erweisen und auch im wesentlichen die Arbeiten anderer über den gleichen Gegenstand bestätigen. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen aber für unsern Zweck genau genug zu sein, weswegen wir die Durchführung noch genauerer Bestimmungen der Zukunft überlassen, wenn sich das Bedürfnis nach ihnen herausgestellt haben wird.

Bei dieser, wie der vorhergehenden und nachfolgenden Arbeit hat die Unterstützung der Carnegie Institution zu Washington grosse Dienste geleistet, wofür die Verfasser ihren Dank aussprechen möchten.

---

[1]) Amagat, Ann. Chim. Phys. [3] **8**, 257 (1843). — Richards und Stull, Publication Carnegie Inst. of Washington No. **7**, S. 20 (1903). — Diese Zeitschr. **49**, 1 (1904). [2]) Wied. Ann. **47**, 706 (1892).

Zusammenfassung.

Es wurde die Methodik von Richards und Stull zur Bestimmung der Differenzen zwischen den Kompressibilitäten von Kupfer, Eisen und Quecksilber benutzt. Die Bestimmung der linearen Kompressibilitäten von nahezu 3 m langen Kupfer- und Eisenstäben bot dann zwei voneinander unabhängige Mittel zur Berechnung der kubischen Kompressibilität des Quecksilbers dar. Die Resultate für die kubische Kompressibilität der drei Metalle sind in der folgenden Tabelle gegeben, und zwar ausgedrückt in den drei üblichen Druckformen.

Kubische Kompressibilitäten von Kupfer, Eisen und Quecksilber zwischen 100 und 500 Atmosphären Druck.

	kg/qcm (metrisch)	Megabars (C. G. S.)	Atmosphären (76 cm *Hg*)
Kupfer	0·00000051	0·00000052	0·00000053
Eisen	0·00000039	0·00000040	0·00000040
Quecksilber	0·00000371	0·00000379	0·00000383

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen.

Von

Theodore William Richards,

unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink und F. Bonnet jr.

IV. Die Kompressibilität der wichtigern festen Elemente und ihre periodischen Beziehungen.

Von

Theodore W. Richards und Wilfred N. Stull[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Bei der Fortführung der Untersuchung über Kompressibilitäten stellte sich der Wunsch heraus, eine Reihe von Ergebnissen für viele der wichtigern Elemente zu erhalten, um ihre Beziehungen zueinander festzustellen und möglichst viel Licht in die Frage nach der innern Struktur der festen Körper überhaupt zu bringen. Es wurden demgemäss:

Magnesium	Palladium	Mangan
Calcium	Platin	Nickel
Zink	Zinn	Chrom
Kadmium	Blei	Molybdän
Kupfer	Thallium	Arsen
Silber	Aluminium	Antimon
Gold	Eisen	Wismut

untersucht. Die durch diese Studie gewonnenen Ergebnisse von Interesse sind weiter unten im einzelnen mitgeteilt.

Die Untersuchungsmethodik war im wesentlichen die gleiche, wie sie bereits im einzelnen in den frühern Abhandlungen über die Kompressibilitäten der Alkalimetalle und die Nichtmetalle mitgeteilt worden ist. Wegen der weniger lebhaften chemischen Natur der meisten schweren Elemente war das neue Problem einfacher zu lösen als das der

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald

Alkalimetalle, weil aber anderseits ihre Kompressibilitäten grösstenteils ausserordentlich klein sind (oft weniger als 1°/₀ der Kompressibilität des Wassers), so war bei der Ausführung dieser Versuche grosse Akkuratesse von nöten.

Das Arbeitsverfahren war in diesem Falle, wie ja auch schon früher, das folgende: Zunächst wurde für verschiedene Drucke die Quecksilbermenge bestimmt, die in einem passend eingerichteten Glasmantel gerade zur Schliessung des elektrischen Kontaktes mit einem sehr fein zugespitzten Platindraht erforderlich waren. Das zu untersuchende Metall wurde dann in das Quecksilber eingetaucht und eine ähnliche Reihe von Versuchen erneut durchgeführt. Weil fast alle diese Metalle eine kleinere Kompressibilität hatten als Quecksilber, so würden kleinere Zusatzmengen Quecksilber für einen gegebenen Druck genügt haben, wenn das Metall vorhanden war, wie wenn es nicht da war — ausgenommen den Fall, dass zum Schutze des Metalls andere Flüssigkeiten ausser dem Quecksilber gleichzeitig in den Mantel gebracht und komprimiert wurden. Wie in den vorangehenden Abhandlungen gezeigt wurde, lässt sich eine Korrektion für diese andere Flüssigkeit leicht und genau anbringen, wenn man ihre Kompressibilität kennt. Die folgenden Seiten beschreiben so kurz als möglich die Einzelheiten der verschiedenen Prozesse.

Darstellung der Materialien.

Die Materialien wurden alle in Hinblick auf die besondere Natur des Verfahrens, dem sie unterworfen werden sollten, sorgfältig präpariert. Sie wurden sorgfältig auf zufällige Sprünge hin untersucht und die Metalle im allgemeinen gehämmert, um sie so kompakt als möglich zu machen, und dann womöglich auf der Drehbank abgedreht, so dass sie so gut in den Mantel passten, dass nur wenig kompressible Flüssigkeit zur Umhüllung nötig war.

Wenn im Handel genügend reine Metallstangen nicht aufzutreiben waren, wurden reine Präparate in die passende Form umgegossen, wobei ein Stück schwachwandiges Gasrohr als Giessform diente, das zur leichten Entfernung des Gussstückes aus der Form der Länge nach aufgesägt war. Dieses Umgiessen geschah mit Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Thallium, Arsen, Antimon und Wismut.

Die Zylinder fielen immer zufriedenstellend aus und zeigten nach oberflächlichem Glätten keine Merkmale von Sprüngen und Rissen mehr. Spröde Stoffe, wie Arsen, Antimon und Wismut, wurden durch Feilen statt durch Abdrehen geglättet.

Magnesium wurde aus einem Barren reinen Handelsmaterials gedreht. Calcium wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Edgar F. Smith von der Universität Pennsylvania zugesandt. Es war nicht vollkommen rein, indem es nahezu 1% Silicium und etwas Eisen enthielt, war aber immerhin rein genug, um eine genügend genaue Vorstellung von seiner Kompressibilität sich machen zu können. Seine Dichte wurde von F. N. Brink zu 1·54 bestimmt.

Das Kupfer wurde aus einer kompakten, gehämmerten Kupferstange gedreht. Die hier für dieses Metall gewonnenen Zahlen stimmen genau mit den von Brink bestimmten, an anderer Stelle gegebenen überein.

Von Silber wurden zwei Proben verwendet. Das erste Präparat hatte die Form dünner Stängelchen von etwa 3 mm Durchmesser, und war etwa auf 99·6% rein. In dieser Gestalt war viel Wasser zur Ausfüllung der Zwischenräume im Mantel erforderlich. Es sind demgemäss diese Ergebnisse weniger zuverlässig wie die an der zweiten Probe bestimmten, und verdienen deswegen, wenn sie diese auch annähernd bestätigen, keinen Platz in der Tabelle. Diese letztere Probe war sehr rein und besonders für diese Untersuchung hergestellt worden. Wir verdanken sie und zugleich Proben von Gold, Palladium und Platin der Freundlichkeit der Firma Baker & Co. in Newark, New Jersey. Diese Firma stellte Zylinder dieser vier Metalle in sehr befriedigender Weise dar und lieh uns diese grossen Mengen kostbaren Materials ohne jedes Entgelt. Die Stücke der kostbaren Metalle waren alle geschmolzen, gehämmert, gezogen und schliesslich abgedreht worden, so dass sie in einen der Glasmäntel passten. Sie waren alle von hoher Reinheit, wie sich auch durch ihre spezifischen Gewichte zeigte. Der Goldzylinder wog 149·861 g; sein Gewichtsverlust in Wasser von 20° betrug 7·770 g; es war demnach das spezifische Gewicht des Goldes 19·29. Das Palladium wog 94·657 g; sein Gewichtsverlust in Wasser von 20° war 7·783 g; sein spezifisches Gewicht war demnach 12·16. Das Platin wog 166·534 g; sein Gewichtsverlust beim Aufhängen in Wasser von 20° machte 7·793 g aus, woraus sich sein spezifisches Gewicht zu 21·37 bestimmte. Diese Werte, die noch nicht auf das Vakuum und 4° bezogen sind, liegen alle für die reinen Metalle den angenommenen Werten nahe. In der später folgenden Tabelle sind die wahren Dichten, bezogen auf die Vakuumnorm[1]), gegeben.

[1]) Diese Reduktion verändert die Werte in so geringem Grade, dass sie für die vorliegende Arbeit keinen Einfluss auszuüben vermöchte. Es sind hier die unkorrigierten Werte gegeben, um den Vergleich mit andern Arbeiten zu ermöglichen, in denen gewöhnlich die Korrektion nicht angebracht ist.

Das Thallium enthielt eine Spur Blei; da aber die Kompressibilität des Thalliums nicht sehr unterschiedlich von derjenigen des Bleies ist, so konnte diese Spur Blei sicher keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse nehmen. Das Gewicht des Stückes in der Luft war 89·458 g, sein Gewichtsverlust in Wasser betrug 7·540 g. Sein spezifisches Gewicht war demnach 11·86 bei 20°.

Das Eisen war ein technisch reines Stück Schweisseisen. Mangan erhielten wir aus zwei Quellen: ein angeblich reines Präparat von einer deutschen Firma und ein zweifellos noch reineres, das uns freundlicherweise von der Roessler und Hasslacher Company, New York, überlassen wurde. Auch dieser Firma sind wir wegen ihres an unserer Untersuchung genommenen Interesses und freundlicher Materialspenden zu Dank verpflichtet. Die zwei Manganproben waren in ihrer Dichte ein wenig verschieden, zeigten sonst aber gleiches Verhalten.

Auch von Chrom verwendeten wir zwei Proben. Die eine war nach dem Goldschmidtschen Verfahren hergestellt worden — ein Stück von den ersten kurz nach der Erfindung des Verfahrens gewonnenen Produkten — und eine zweite viel reinere Probe, die uns von der Roessler und Hasslacher Company geliefert war und nach Angaben dieser Firma 99% Chrom enthielt. Zwischen diesen beiden Proben bestand bezüglich der Kompressibiliät ein grosser Unterschied, indem die erstere viel weniger kompressibel war. Wir neigen zu der Annahme, dass diese erste Probe ein Silicid des Chroms oder irgend andere wenig kompressible Verbindung enthielt, und nehmen deswegen das später mit Chrom von bekannter Reinheit gewonnene Ergebnis als das genauere an.

Nickel wurde in Gestalt der kleinen Würfel, in denen man das reine Material im Handel erhält, in den Mantel gebracht. Diese Würfel sind nach allen Richtungen von feinen Poren und Kanälen durchzogen. Wenn man nun Druck auf das Quecksilber anwendet, in das sie eingetaucht sind, so wird dieses in die innersten Höhlungen des Stückes hineingepresst, wodurch man falsche Werte für die Kompressibilitäten erhält. Es wurden mannigfache Mittel zur Schliessung dieser Poren versucht, doch erwies sich schliesslich das einfache Hämmern jedes Stückes, wenn es gründlich und von allen Seiten her ausgeführt wurde, als sehr wirksam, indem es den Eintritt irgend merklicher Mengen von Quecksilber in das Innere des Metalls verhinderte.

Das bei den Versuchen benutzte Molybdän war ein uns freundlichst von der Roessler und Hasslacher Company zur Verfügung gestelltes Präparat. Seine Reinheit war von dieser Firma als zu 98% bestimmt worden.

Mangan, Chrom und Molybdän kamen in Gestalt kleiner Brocken zur Verwendung, die in wesentlich gleicher Weise behandelt wurden, wie wir sie für Pulver beschrieben haben. Besonders im letzten Falle machten sich einige Schwierigkeiten von kleinen Sprüngen her geltend, doch sind wir der Meinung, dass die schliesslichen Ergebnisse von hierdurch bedingten Fehlern frei sind. Die verschiedenen Metallpräparate wurden eins nach dem andern in verschiedenen Glasmänteln in der so oft schon ausführlich beschriebenen Weise unter Quecksilber dem Druck unterworfen. Das Quecksilber wurde nach den bekannten Methoden sorgfältig gereinigt.

Der Apparat.

Die verschiedenen bei dieser Arbeit benutzten Mäntel sind bereits in den vorhergehenden Arbeiten beschrieben worden. Es wurde von diesen Mantel *V* bereits bei der beschriebenen Bestimmungsreihe über die Alkalimetalle verwendet, während der diesem genau gleichende Mantel *VI* aus demselben Stück Glasrohr genau gleich angefertigt war. Mantel *VIII* war von ähnlicher Gestaltung, aber in grösserer Ausführung; die Mäntel *III* und *IIIa* hatten eine etwas abweichende Form[1]), die früher als die andere Form entworfen worden war, und wenn auch bequemer zu handhaben, an Genauigkeit des Arbeitens dem Mantel *V* nicht nachstand. Mantel *III* war bereits für Schwefel benutzt worden; *IIIa* war aus *III* hergestellt worden, nachdem dieser zufällig zerbrochen war; die zur Füllung bei verschiedenen Drucken erforderlichen Quecksilbermengen wurden nach den Bestimmungen an Mantel *III* gemäss der eingeklammerten Zahl in der untenstehenden Tabelle berechnet.

Für jeden der andern Mäntel wurden diese Gewichte durch besondere Versuchsreihen bestimmt, die unten wiedergegeben werden.

Zahlen über die mit Quecksilber gefüllten Glasmäntel.

Versuchs-nummer	Mantel-nummer	Quecksilber-gewicht im Mantel	Gewichte an zugefügtem Quecksilber. Unter jedem Gewicht ist die entsprechende Druckzunahme in kg/qcm angegeben				W_0. Von 100 bis 500 kg/qcm zugefügtes Quecksilber-gewicht	$\frac{100\ W_0}{M}$ kg/qcm
1	III	281·3	0 85·5	0·0632 225	0·1094 330	0·1705 465	0·1798	0·0639
2	IIIa	284·4	0 85·5	0·0638 225	0·1106 330	0·1724 465	0·1818	[0·0639]
4	V	127·6	0 56	0·0543 352	0·0893 550	0·0308 221	0·0721	0·0565
5	VI	125·7	0 84	0·0309 255	0·0730 493	0·0035 103	0·0713	0·0566
6	VIII	170	0 40	0·034 173	0·069 325	0·111 495	0·0967	—

[1]) Vgl. Abh. II., S. 103, Fig. 1.

Die Zahlen für diese Mäntel sind in der obigen Tabelle zur Bequemlichkeit des Nachsehens zusammengestellt worden. Die Tabelle ist den früher gegebenen so ähnlich, dass bis auf einen einzigen Punkt keine neue Erklärung von nöten ist. Die letzte Spalte wurde gegeben, um die durch Verschiedenheiten der zu den Mänteln benutzten Glassorten entstehenden Unterschiede zu zeigen; sie gibt die Gewichte des zuzufügenden Quecksilbers in jedem Falle auf 100 g Quecksilberinhalt jedes Mantels reduziert wieder, und zwar über das Druckgebiet von 100 bis 500 kg pro qcm. Es wird auffallen, dass die beiden Mäntel *V* und *VI*, die aus demselben Glasstück hergestellt worden sind, genau übereinstimmen. Die entsprechenden extremen Werte entsprechen den Kompressibilitäten der Gläser, die für Mantel *III* 0·0000021 und für Mantel *V* 0·0000023 sind. Ähnliche Unterschiede der Kompressibilität verschiedener Glassorten wurden schon von Amagat festgestellt.

Die mit W_0 überschriebene Spalte enthält die Ergebnisse dieser für die folgende Arbeit nötigen Messungen für die respektiven Mäntel.

In das in diesen Mänteln enthaltene Quecksilber oder Wasser über Quecksilber wurden die zu untersuchenden Metalle eines nach dem andern unter allen in den frühern Arbeiten beschriebenen Vorsichtsmassregeln eingesenkt.

Amalgamierbare Metalle wurden niemals mit dem Quecksilber zusammenkommen gelassen; und selbst wenn das Quecksilber einen nicht amalgamationsfähigen Metallzylinder völlig umgab, war ein wenig Hilfsflüssigkeit notwendig, um zufällige kleine Höhlungen auszufüllen, in die das Quecksilber vermöge seiner hohen Oberflächenspannung nicht einzudringen vermochte. Das Gewicht des vorhandenen Wassers wurde natürlich immer sorgfältig bestimmt, da seine Kompressibilität meistens grösser war, als die des zu untersuchenden Metalls. In einigen Fällen, die in der Tabelle auf S. 192 und 193 durch Fussnoten gekennzeichnet sind, wurde Paraffinöl an Stelle von Wasser benutzt.

Berechnung der Ergebnisse.

Die allgemeine Führung der Berechnung der Ergebnisse wurde bereits in den vorhergehenden Arbeiten ausführlich genug gewürdigt. Die bei Verwendung von Wasser als Hilfsflüssigkeit anzuwendende Gleichung wurde schon in der Arbeit über die Nichtmetalle[1]) beschrieben und die analoge bei Verwendung von Öl in der Abhandlung über die Alkalimetalle[2]).

[1]) Loc. cit. II. Abh. S. 109.

[2]) Loc. cit. I. Abh. S. 96.

Im Falle der Verwendung von Paraffinöl muss dessen besonderer Koeffizient für K (das Gewicht der Hilfsflüssigkeit) besonders bestimmt werden. Bei der folgenden Arbeit wurden zwei Ölproben benutzt. Die eine besass eine Kompressibilität, die einem Koeffizienten für K von 0·4387 entsprach — die gleiche Sorte, die früher für die Alkalimetalle benutzt worden war. Die andere war weniger zusammendrückbar, indem 7·082 g in Mantel *VIII* nur 0·760 g zuzufügendes Quecksilber bei 148 Druckeinheiten, 2·491 bei 387 Druckeinheiten und 3·371 bei 526 Druckeinheiten verbrauchten, wobei von „keinem zugefügten Quecksilber" bei 50 Atmosphären Druck ausgegangen wurde. Diese Zahlen entsprechen einem Koeffizienten für K von 0·3830. Die erstere Ölsorte kam bei Magnesium und Calcium und der dichtern Manganprobe zur Verwendung. Die andere Sorte wurde bei der weniger dichten Probe des letztgenannten Metalls benutzt.

Als typische Beispiele für die Methodik seien zwei Fälle im einzelnen dargestellt; bei einem von diesen diente Paraffinöl zum Einhüllen des Metalls, beim andern Wasser.

Versuch 7. Kompressibilität von Magnesium.

Bei Versuch 7, der Kompressibilitätsbestimmung des Magnesiums, wurden 13·67 g gehämmertes und auf der Drehbank für den Mantel passend abgedrehtes Metall im Mantel V in 0·843 g Öl eingetaucht. In den engen Zweig des Mantels wurde genug Quecksilber gebracht, um unter 103 metrischen Druckeinheiten Kontakt entstehen zu lassen. Nun wurde nacheinander dreimal Quecksilber eingebracht, bis nach Zufügen von insgesamt 0·4149 g Quecksilber bei 520 Druckeinheiten Kontakt eintrat. Aus der Kurve (oder in diesem Falle direkt aus den Zahlen, weil die Druckablesungen nahe bei 100, bzw. 500 Druckeinheiten liegen) lässt sich leicht entnehmen, dass 400 Druckeinheiten 0·398 g zugefügten Quecksilbers entsprechen. Da die Dichte des Magnesiums 1·74 ist, gestaltet sich die Berechnung folgendermassen:

$$\beta_{Mg} = \frac{(0{\cdot}398 - 0{\cdot}0721 - 0{\cdot}4385 \,.\, 0{\cdot}843)\, 1{\cdot}74}{5428 \,.\, 13{\cdot}67} + 0{\cdot}00000371$$

oder: $\beta_{Mg} = 0{\cdot}00000268.$

Versuch 1. Die Kompressibilität von Zink.

108·2 g reinen Zinks waren geschmolzen, gehämmert und durch Abdrehen in Mantel *III* eingepasst worden, wo sie in 3·906 g Wasser eingetaucht wurden. Der erste Kontaktpunkt lag bei 42 Atmosphären. Folgeweise zugegebene Mengen von 0·2997, 0·6084 und 0·9139 g Queck-

silber entsprachen nach unserm Befunde 183·339 und 499 metrischen Druckeinheiten; und nach Herausnehmen dieser Quecksilbermenge bis auf 7·5 mg ging der Druck zurück auf 39 Atmosphären, was nahezu der Ausgangspunkt war. Dieser letztere Punkt ist als verbindlicherer anzusehen als der erste, doch ist der Unterschied zwischen beiden zu klein, um einen merklichen Einfluss auf die Ergebnisse ausüben zu können. Aus diesen Zahlen lässt sich leicht entnehmen, dass die für 100 bis 500 Druckeinheiten benötigte Quecksilbermenge 0·790 g ist, wonach die Rechnung das folgende Gesicht bekommt:

$$\beta_{Zn} = \frac{(0{\cdot}790 - 0{\cdot}1798 - 0{\cdot}2031 \,.\, 3{\cdot}906)\, 7{\cdot}15}{5428 \,.\, 108{\cdot}2} + 0{\cdot}00000371$$

oder: $\beta_{Zn} = 0{\cdot}0000015.$

Die in der Tabelle auf S. 192 und 193 gegebenen Zahlen wurden auf die gleiche Weise gefunden oder berechnet, so dass eine weitere Erklärung überflüssig wird. Alle zur Ausführung der Rechnung notwendigen Zahlen sind in der Tabelle gegeben, mit alleiniger Ausnahme der den verschiedenen Mänteln entsprechenden Werte W_0. Diese finden sich in der Tabelle auf S. 187: „Zahlen über die mit Quecksilber gefüllten Glasmäntel". Die endgültigen Resultate wurden jedes zum mindesten dreimal nachgerechnet, um sich zu versichern, dass sich im Verlaufe der etwas umständlichen Rechnung kein Fehler eingeschlichen hatte.

Ausserdem wurden die Ergebnisse ausser auf die beschriebene Art und Weise auch noch direkt aus den in jedem Einzelfalle beobachteten Einzelpunkten berechnet, wobei die entsprechenden Werte aus den Wasser- und Quecksilberkurven abgelesen wurden, ohne die Kurven für die einzelnen Metalle erst zu zeichnen. Diese Berechnungsweise führte zu wesentlich denselben Ergebnissen.

Wir sind Herrn F. N. Brink sehr verbunden für die Freundlichkeit, mit der er die Bestimmungen 29 bis inklusive 31, sowie 34 bis inklusive 37 machte und uns bei der Wiederberechnung der Ergebnisse half. Es finden sich in der Tabelle auch Wiederholungen zweier seiner Bestimmungen für Kupfer und Eisen (Nr. 13 und 27), die in der dieser Arbeit vorangehenden Abhandlung veröffentlicht wurden.

Die gute Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen, und besonders der Übereinstimmung der unabhängigen Ergebnisse zweier verschiedener Beobachter (mit alleiniger Ausnahme des einen Falles, des Chroms) gibt guten Grund für ein Zutrauen zu der Genauigkeit der Ergebnisse. Immerhin ist natürlich die Tabelle nicht als das letzte in dieser Angelegenheit gesprochene Wort anzusehen, sondern eher als vorläufiger Versuch zur Lösung eines Experimentalproblems von nicht

geringer Schwierigkeit. Unsere Arbeit steht im selben Verhältnis zu einer idealen Untersuchung dieses Gegenstandes, wie etwa eine Skizze zu einem vollendeten Bilde.

Es wird auffallen, dass in manchen Fällen die Bestimmungen doppelt gemacht worden sind, entweder auf Grund der experimentellen Opportunität wegen des zeitlichen Besitzes grosser Mengen reiner seltener Metalle oder wegen Zweifeln an einer der Bestimmungen. In den meisten Fällen hielten wir diese Wiederholung für unnötig, weil die benutzte Methodik des Zufügens gewogener Quecksilbermengen und folgendem Entfernen des Hauptteiles des Zugefügten (zur Feststellung, ob das ganze System sich etwa während der Kompression verändert hatte) praktisch einer mehrfachen Wiederholung der Arbeit gleichwertig war. Jede Ungenauigkeit bei irgend einer der Ablesungen würde sich sofort in der Gestalt der Kurve kenntlich gemacht haben. So kann man sagen, dass jeder dieser Versuche zum mindesten eine dreifache Wiederholung desselben Verfahrens darstellt, und diejenigen Versuche, die wiederholt wurden, ergeben einen noch höhern Grad von Sicherheit.

Die Untersuchung der Kurven lehrt, dass die Druckänderung praktisch keinen Einfluss auf die Kompressibilität dieser verhältnismässig unzusammendrückbaren Stoffe nimmt. Wenn eine derartige Änderung besteht, liegt sie ausserhalb der Genauigkeitsgrenze der Methodik und lässt sich nur bei Verwendung grösserer Mengen bestimmen. Dies stimmt mit Amagats Erfahrungen am Glas überein, das viel kompressibler ist, als die meisten der Metalle.

Es sind nur wenige ältere Resultate vorhanden, mit denen man diese neuen vergleichen könnte, doch sind sie alle, die wir haben auffinden können, höher als die in der Tabelle auf S. 192 und 193 gegebenen Werte. Regnault mass die Kompressibilität von Kupfer, und auch Amagat bestimmte diese Grösse, sowie noch die Kompressibilitäten von Stahl und Blei. Die neuere Arbeit von Lussana[1]) umfasste Zinn, Blei, Kadmium, Zink und Kupfer; sie wurde nach einer geistreichen Methodik ausgeführt und ergab viel höhere Werte, als selbst die von Amagat gefundenen. Es ist interessant und bemerkenswert, dass trotz der grossen Unterschiedlichkeit der Absolutwerte die relativen Werte der fünf Metalle, wie sie von Lussana angegeben werden, annähernd mit den oben angegebenen relativen Werten über-

[1]) Regnault und Amagat, Landolt-Börnsteins Tabellen, 2. Aufl., S. 278 (1894); Lussana, Il nuovo Cimento [5] **4**, 371 (1902); **7**, 355 (1904). Diese letztere neuere Arbeit wurde uns erst nach Beendigung unserer eigenen Untersuchung bekannt.

Zahlen über die Kompressibilitäten von einundzwanzig Metallen.

Versuchs-nummer	Metall	Metall-gewicht $= A$	Gewicht an Wasser oder Öl $= K$	Zugefügte Gewichte an Quecksilber. Darunter die entsprechenden Drucke					Dichte des Metalls	Mantel	Kompres-sibilität $. 10^6$
8	*Mg*	13·67	0·843 [1])	0 103	0·1567 243	0·3065 399	0·4149 520	0·0665 160	1·74	V	2·7
9	*Ca*	12·17	1·734 [2])	0 71	0·3138 194	0·7502 388	1·0046 515	0·2262 160	1·53	V	5·4
10	*Zn*	108·2	3·906	0 42	0·2997 183	0·6084 339	0·9139 499	0·0075 39	7·13	III	1·5
11	*Cd*	139·7	3·073	0 50	0·2556 200	0·4912 346	0·7314 499	0·1859 159	8·60	III	1·9
12	*Cu*	152	2·166	0 90	0·1229 230	0·2826 427	0·4125 599	0·6880 167	8·92	III	0·56
13	*Cu*	75·41	1·569	0 61	0·116 229	0·218 383	0·312 530	0·270 100	8·92	VIII	0·51
14	*Ag*	81·63	0·850	0 68	0·0478 211	0·0954 364	0·1431 525	0·0637 260	10·5	VI	0·82
15	*Au*	145·89	1·089	0 83	0·0858 293	0·1727 538	0·0319 160	— —	19·24	V	0·47
16	*Au*	149·85	0·797	0 72	0·0691 348	0·1034 500	0·0040 87	— —	19·24	VI	0·46
17	*Pd*	94·65	1·1065	0 102	0·1569 240	0·1055 365	0·1730 548	0·0543 211	12·13	V	0·36
18	*Pd*	94·95	1·0555	0 90	0·0857 313	0·1597 527	0·0201 141	— —	12·13	V	0·38
19	*Pt*	166·53	0·1400	0 110	0·0526 538	— —	— —	— —	21·31	V	0·20
20	*Pt*	166·53	0·148	0 129	0·0500 545	— —	— —	— —	21·31	V	0·22
21	*Sn*	121·6	2·393	0 59	0·213 228	0·4218 404	0·6173 572	0·0957 133	7·29	III	1·67
22	*Pb*	188·6	2·293	0 49	0·2232 212	0·4561 396	0·0210 63	— —	11·37	III	2·2

23	*Tl*	89·52	1·101	0 101	0·1235 291	0·2586 511	0·0504 177	— —	11·83	VI	2·06
24	*Tl*	89·45	1·034	0 57	0·1204 252	0·2769 517	0·1199 251	— —	11·83	VI	2·07
25	*Al*	45·62	2·112	0 56	0·113 168	0·2710 333	0·398 473	0·0440 99	2·60	III	1·28
26	*Fe*	133·2	1·925	0 75	0·1162 236	0·2153 386	0·3009 516	0·1265 250	7·86	III	0·38
27	*Fe*	69·95	0·833	0 53	0·045 216	0·093 395	0·125 527	0·051 237	7·86	VIII	0·39
28	*Mn*	25·52	0·486[1]	0 117	0·0923 329	0·2203 510	— —	— —	7·37	V	0·64
29	*Mn*	0·48	0·204[2]	0 42	0·050 230	0·104 432	0·128 528	0·059 260	7·22	VIII	0·69
30	*Ni*	36·62	0·294	0 50	0·0302 210	0·0630 367	0·0950 528	0·058 340	8·7	VIII	0·24
31	*Ni*	36·62	0·294	0 77	0·034 250	0·066 395	0·0908 528	1·057 357	8·7	VIII	0·29
32	*Cr*	32·0	4·899	0 45	0·3930 181	0·8361 342	1·247 499	0·1600 100	6·9	IIIa	0·22
33	*Cr*	40·9	0·388	0 80	0·068 258	0·165 520	0·045 198	— —	6·9	IIIa	0·24
34	*Cr*	26·47	0·674	0 70	0·062 214	0·151 424	0·180 490	0·056 300	7·06	VIII	0·73
35	*Cr*	27·52	0·654	0 63	0·051 184	0·101 305	0·179 492	0·056 197	7·06	VIII	0·78
36	*Mo*	27·77	0·400	0 30	0·052 190	0·108 364	0·160 523	0·094 267	9·56	VIII	0·22
37	*Mo*	27·77	0·400	0 50	0·052 332	0·110 442	0·131 515	0·059 242	—	VIII	0·31
38	*As*	24·47	2·041	0 57	0·202 185	0·432 336	0·689 508	0·217 193	7·53	IIIa	4·2
39	*Sb*	97·8	4·449	0 116	0·384 271	0·685 399	1·105 580	0·067 90	6·71	III	2·2
40	*Bi*	146·5	4·258	0 63	0·337 197	0·804 391	1·051 495	0·048 83	9·80	III	2·8

[1]) Hier wurde die erste Probe Paraffinöl benutzt. Bei allen andern Bestimmungen mit Ausnahme von Nr. 28 und 29 wurde Wasser benutzt.

[2]) In diesem Falle wurde das weniger kompressible Paraffinöl benutzt. Vergl. S. 189.

einstimmen. Lussana ordnet die fünf Elemente folgendermassen, wobei er mit dem zusammendrückbarsten beginnt und mit dem wenigst zusammendrückbaren schliesst:

Blei	Zink
Kadmium	Kupfer
Zinn	

Die Ergebnisse in der obigen Tabelle zeigen dieselbe Reihenfolge. Wenn demnach die absoluten, von Lussana bestimmten Werte nahezu zweimal so gross sind, wie die unserigen, so widersprechen die relativen Werte den unserigen keineswegs. Weil nun in der vorliegenden Untersuchung mehr nach relativen, als nach absoluten Werten gesucht wurde, so werden diese Ergebnisse in der Hoffnung veröffentlicht, dass sie selbst dann von Nutzen sein werden, wenn sich etwa im Laufe der Zeit herausstellen sollte, dass Lussanas wenige Zahlen absolut genauer sein sollten. Es sei hinzugefügt, dass wir trotz sorgfältigen Kritisierens keinen triftigen Grund ausfindig zu machen vermochten, warum unsere niedrigen Werte kleiner sein sollten, als die wahren. Die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse gewährt einen interessanten Einblick in die grosse Schwierigkeit, Kompressibilitäten sehr wenig zusammendrückbarer Stoffe zu bestimmen.

Vergleich der Ergebnisse.

Vor der Zusammenfassung der neuen und schon früher für Elemente bestimmten Ergebnisse zu einer grossen Tabelle wird es aufklärend sein, diese Grössen mit andern wohlbekannten Kompressibilitäten zu vergleichen. Die Kompressibilität des Quecksilbers ist etwas kleiner als ein Zehntel derjenigen des Wassers, welch letzteres gewöhnlich als ein ziemlich unzusammendrückbarer Stoff angesehen wird. Einige wenige dieser Kompressibilitäten sind nicht weit von derjenigen des Quecksilbers entfernt, und zwar besonders diejenigen von Calcium und Arsen. Einige andere sind etwas kleiner, aber immer noch grösser, als die Hälfte derjenigen des Quecksilbers, nämlich Magnesium, Zink, Kadmium, Blei, Thallium, Antimon und Wismut. — Zinn, Aluminium, Schwefel, Mangan und Chrom sind nur etwa ein Fünftel so kompressibel wie Quecksilber, und Kupfer ist sogar noch weniger kompressibel. Gold, Palladium und Eisen werden durch Druck noch weniger beeinflusst, und die Kompressibilitäten von Platin, Nickel und Molybdän sind nicht viel grösser, als etwa ein Zwanzigstel derjenigen des Quecksilbers, oder ein Hundertstel derjenigen des Wassers. Eine Bestimmung so kleiner Grössen

unterliegt naturgemäss einer erheblichen prozentischen Ungenauigkeit, doch ist es zum mindesten wahrscheinlich, dass die angegebenen Werte nicht grösser sind, als die wirklichen.

Es wird nun zu einer interessanten Angelegenheit, die Kompressibilitäten der verschiedenen Elemente in sorgfältigerer und systematischerer Weise miteinander zu vergleichen. Dies geschieht am zweckmässigsten in der Weise, dass man alle die für die festen und flüssigen Elemente gefundenen Werte nach den Atomgewichten geordnet in einer Tabelle zusammenstellt. Eine solche Tabelle ist weiter unten abgedruckt. In ihr sind nicht nur jene Kompressibilitäten angeführt, die in der vorliegenden Arbeit veröffentlicht wurden, sondern auch die von Richards und Stull vor drei Jahren bestimmten, sowie auch die in frühern Abhandlungen veröffentlichten Zahlen für die Alkalimetalle und gewisse Nichtmetalle. Von diesen Bestimmungen wurden zwei, nämlich über Schwefel und Selen, von uns gleichzeitig mit den oben diskutierten Elementen gemacht. Sie wurden nur deshalb in der vorhergehenden Arbeit abgedruckt, um die Abhandlungsfolge so systematisch als möglich zu gestalten. In dieser Tabelle der Kompressibilitäten sind die Werte in Megabaren — Megadynen pro Quadratzentimeter —, als Druckeinheiten angegeben, statt in Kilogrammen pro Quadratzentimeter. Die absolute Einheit, Megabar, ist etwa 2°/₀ grösser als die technische Einheit, kg/qcm, und 1·3°/₀ kleiner als die „Atmosphäre". In den meisten der vorliegenden Fälle überschreitet dieser Unterschied nicht sehr die Fehlergrenze. Die Werte lassen sich leicht in Atmosphären dadurch umrechnen, dass man jedesmal 1·3°/₀ zufügt. Beim Vergleichen dieser Ergebnisse ist daran zu denken, dass sie alle von der immerhin noch etwas unsichern Kompressibilität des Quecksilbers abhängen, und dass eine Änderung dieses letztern Wertes jeden einzelnen Wert um eine additive Grösse, nicht um dieselbe prozentische Grösse verändern würde. Keine Änderung des Wertes für Quecksilber könnte aber eine Änderung in der Grössenfolge der Ergebnisse bedingen, was für den vorliegenden Zweck das wirkliche und wesentliche Ziel bedeutet. In der Tabelle sind des weitern noch die Atomgewichte und die Atomvolumina der verschiedenen Stoffe gegeben.

Wenn man den Beziehungen zwischen den in folgender Tabelle aufgeführten Zahlen nachgeht, so fällt als Erstes dem Beobachter in die Augen, dass die Kompressibilität eine so ausgeprägt periodische Eigenschaft der Elemente ist, wie es nur irgend eine Eigenschaft sein kann. Dies lässt sich deutlich aus der Abbildung auf S. 197 entnehmen, die das Verhältnis von Atomgewicht und Kompressibilität der Elemente

in gleicher Weise aufgezeichnet darstellt, wie die bekannte Atomvolumenkurve von Lothar Meyer (vgl. Fig. 1).

Die Kompressibilitäten, Atomgewichte und Atomvolumina der Mehrzahl der gewöhnlichen festen und flüssigen Elemente.

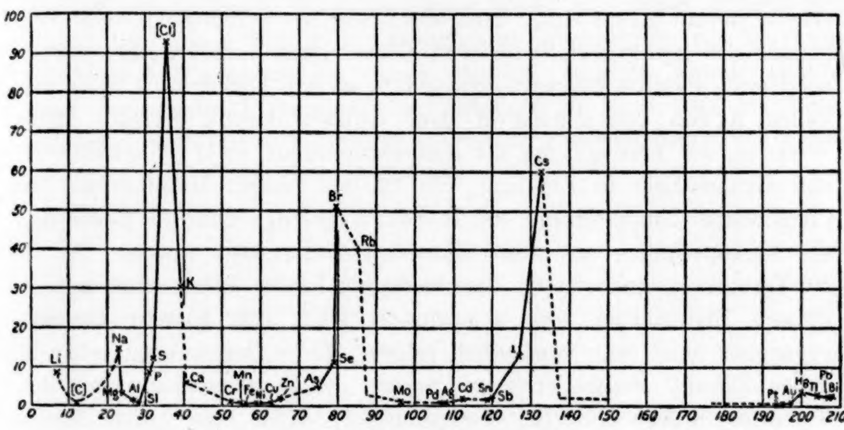
Kompressibilität des Quecksilbers = 0·000003 71.

Element	Mittlere Kompressibilität (d. h. mittlere Änderung der Volumeneinheit, die zwischen 100 und 500 Megabar Druck durch 1 Megabar bewirkt wird) × 10^6	Angenähertes Atomgewicht ($O = 16$)	Atomvolumen
Lithium	8·8	7·0	13·1
Kohlenstoff			
Diamant	0·5	12·0	3·4
Graphit	3		5·4
Natrium	15·4	23·0	23·7
Magnesium	2·7	24·4	13·3
Aluminium	1·3	27·1	10·1
Silicium	0·16	28·4	11·4
Phosphor			
Rot	9·0	31·0	14·4
Weiss	20·3		16·6
Schwefel	12·5	32·1	15·5
Chlor	95	35·5	25
Kalium	31·5	39·1	45·5
Calcium	5·5	40·1	25·3
Chrom	0·7	52·1	7·7
Mangan	0·67	55·0	7·7
Eisen	0·40	55·9	7·1
Nickel	0·27	58·7	6·7
Kupfer	0·54	63·6	7·1
Zink	1·5	65·4	9·5
Arsen	4·3	75·0	13·3
Selen	11·8	79	18·5
Brom	51·8	79·9	25·1
Rubidium	40	85·5	56
Molybdän	0·26	96	11·1
Palladium	0·38	107	9·3
Silber	0·84	107·9	10·3
Kadmium	1·9	112·5	13·0
Zinn	1·7	119	16·2
Antimon	2·2	120	17·9
Jod	13	127	25·7
Cäsium	61	132·9	71
Platin	0·21	195	9·1
Gold	0·47	197	10·2
Quecksilber	3·71 [1]	200	14·8
Thallium	2·6	204	17·2
Blei	2·2	207	18·2
Wismut	2·8	208	21·2

Beim Vergleich der einzelnen Zahlen über Kompressibilitäten und Atomvolumina sieht man, dass diese in vielen Fällen mehr oder weniger parallel laufende Eigenschaften darstellen, wie es sich bereits bei den

[1]) Bezugsnorm.

Alkalimetallen herausgestellt hatte. Dieser Parallelismus scheint aber nur näherungsweise und nur bei ähnlichen Elementen Geltung zu haben. Der Vergleich von Magnesium, Calcium, Zink, Kadmium und Quecksilber lässt Kompressibilitäten und Atomvolumina in paralleler Folge laufen, ganz wie es bei den Alkalimetallen der Fall war. Zinn und Blei zeigen zueinander eine ähnliche Beziehung; doch scheint dieser Parallelismus bei den weniger zusammendrückbaren Elementen von sehr hohen Siedepunkten aufzuhören; und beim Vergleichen von Elementen verschiedenen Charakters versagt die Beziehung vollständig.



Atomgewichtskompressibilitätskurve.

Oft laufen auch die Ausdehnungskoeffizienten mit den Kompressibilitäten parallel, besonders in denjenigen Fällen, wo die Atomvolumina nahezu identisch sind. Offenbar ist aber diese Beziehung zwischen den beiden Grössen nicht die von der Dupréschen Regel geforderte:

$$\beta' = \beta \frac{\alpha' \Delta^2 T'}{\alpha \Delta'^2 T}.$$

So müsste z. B., wenn man Natrium zu 0·000015 annimmt, Kalium nach der Dupréschen Regel 0·000021 sein, während es in Wirklichkeit 0·000031 ist; die Ausdehnungskoeffizienten sind 0·000072, bzw. 0·000083. Weiter müsste gemäss der Dupréschen Regel Schwefel zehnmal so kompressibel sein wie Selen; in Wirklichkeit sind sie aber nahezu gleich. Es ist aber unnötig, soweit auszuholen, um die Unsicherheit der Dupréschen Regel nachzuweisen. Der einfache Fall des Wassers, das bei 1° und 100° die Ausdehnungskoeffizienten —0·000006 und +0·00077 hat, während die entsprechenden Kompressibilitäten 0·000051 und 0·000048 sind, würde beweisen, dass

sie nicht unfehlbar ist, wenngleich sie Rücksicht auf Dinge nimmt, die zweifellos mit der Kompressibilität in Zusammenhang stehen. Man braucht über dies Fehlen des Parallelismus nicht überrascht zu sein, weil Komprimieren in einem System ein kleineres Volumen hervorzubringen bemüht ist, während Erwärmen notwendigerweise zur Bildung eines grössern Volumens neigt.

In jedem Falle wird man beobachten, dass Flüchtigkeit, die sich einem geringen Masse von Kohäsionstendenz zuschreiben lässt, mit vergrösserter Kompressibilität vereint erscheint, wenn die übrigen Umstände nahezu gleich sind. Dies sieht man am auffälligsten beim Vergleiche der Kompressibilitäten von Chlor, Brom und Jod, — doch zeigt sich dieselbe Erscheinung auch in andern Fällen, so z. B. in den Fällen Arsen und Antimon oder Schwefel und Selen. Diese Wirkung, die Verringerung der Kohäsionstendenz, steht vollständig mit den Grundsätzen in Einklang, die in den neuern Mitteilungen des Chemischen Laboratoriums des Harvard College über die Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens[1]) niedergelegt wurden. Es ist die Vermutung einleuchtend, dass Stoffe, die bereits durch ihren eigenen grossen Binnendruck sehr komprimiert sind, sich äussern Drucken gegenüber nicht sehr empfindlich zeigen. Diese Beziehungen sollen in naher Zukunft weiter erwogen werden in Zusammenhang mit den Kompressibilitäten einfacher Verbindungen, wofür eine grosse Menge Zahlen bereits vorliegen, die nur der Zusammenstellung und Diskussion warten.

Zum Schlusse ist es uns ein Vergnügen, der generösen Unterstützung der Carnegie Institution zu Washington Anerkennung zu tun, durch welche allein die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht wurde.

Zusammenfassung.

Es sei auf die Zusammenfassungen der vorhergehenden Arbeiten aufmerksam gemacht, die sich auf S. 99, S. 113 und S. 182 befinden.

In dieser letzten Abhandlung wurde die Anwendung der Methodik von Richards und Stull zur Kompressibilitätsbestimmung von 21 metallischen Elementen beschrieben.

Die Kompressibilitäten dieser Elemente zwischen 100 und 500 Atmosphären Druck wurden wie folgt gefunden (ausgedrückt in Megabars multipliziert mit 10^6):

---

[1]) Richards, Proc. Amer. Acad.; siehe auch diese Zeitschr. **49,** 1 (1904).

Magnesium	2·7	Palladium	0·38	Mangan	0·67
Calcium	5·5	Platin	0·21	Nickel	0·27
Zink	1·5	Zinn	1·7	Chrom	0·7
Kadmium	1·9	Blei	2·2	Molybdän	0·26
Kupfer	0·54	Thallium	2·6	Arsen	4·3
Silber	0·84	Aluminium	1·30	Antimon	2·2
Gold	0·47	Eisen	0·40	Wismut	2·8

Diese Wertreihe beruht lediglich auf in Harvard ausgeführter Arbeit, mit Ausnahme der Drucknorm. Sie ist ganz unabhängig von andern Untersuchungen über Kompressibilitäten.

Es wurde durch Vergleich dieser Werte mit denen anderer Elemente, die schon früher im chemischen Laboratorium des Harvard College bestimmt worden waren, gezeigt, dass die Kompressibilität eine periodische Eigenschaft der Elemente ist, und dass sie wahrscheinlich teilweise mit denselben Ursachen zusammenhängt, die Atomvolumina und Flüchtigkeit bestimmen.

Über den amorphen Schwefel. V.

Das System Schwefel—Jod[1]).

Von

Alexander Smith und C. M. Carson.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für physikalische und allgemeine Chemie der Universität Chicago.)

Eine im hiesigen Laboratorium ausgeführte Folge von Untersuchungen hat ergeben, dass zwei Formen des flüssigen Schwefels, S_λ und S_μ[2]), bei allen Temperaturen zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt als dynamische Isomere im Gleichgewicht miteinander vorhanden sind. Das Mengenverhältnis der beiden Formen ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt der Gehalt an S_μ mit steigender Temperatur zu. Die Geschwindigkeit, mit der sich bei Änderung der Temperatur die eine Form in die andere umwandelt, wird durch gewisse Stoffe, z. B. Schwefeldioxyd, verringert, durch andere, z. B. Ammoniak, vergrössert. Diese Stoffe sind blosse Katalysatoren und verschieben daher das schliessliche Gleichgewicht nicht. Im Gegensatz dazu verschiebt, wie Smith und Holmes[3]) fanden, ein Jodzusatz das Gleichgewicht zugunsten eines grössern S_μ-Gehalts in dem Masse, in dem die zugefügte Jodmenge zunimmt. Diese Tatsache wurde von Smith und Carson[4]) bestätigt; sie gaben aber nur so viele Zahlen an, dass der Gegensatz zwischen dem Verhalten des Jods und dem der rein katalytisch wirkenden Stoffe ausreichend beleuchtet wurde. Das System Schwefel-Jod ist inzwischen eingehender untersucht worden und soll in der vorliegenden Abhandlung besprochen werden.

Wenn das Gleichgewicht zwischen zwei dynamischen Isomeren durch eine zweite Komponente verschoben wird, so verhält sich das

---

[1]) Übersetzt von H. Freundlich.

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903); **52**, 602 (1905); **54**, 257 (1906); **57**, 685 (1906). Unterkühlter S_μ bildet den amorphen Schwefel, der von manchen Forschern (z. B. Gmelin-Kraut (7) **1**, 351) γ-Schwefel genannt wird.

[3]) Diese Zeitschr. **54**, 276 (1906).

[4]) Diese Zeitschr. **57**, 692 (1907).

System wie ein binäres, wenn sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen rasch einstellt, dagegen wie ein ternäres, wenn die Umwandlung der einen Form in die andere sehr langsam erfolgt. Roozeboom und Aten[1]) möchten ein solches System als ein pseudobinäres bezeichnen; Bancroft[2]) widerrät, diese Bezeichnung zu verwenden, da seiner Ansicht nach die Zahl der Komponenten aus dem schliesslichen Gleichgewichtszustande bestimmt werden sollte, und der Ausdruck pseudo ausschliesslich auf falsche Gleichgewichte zu beschränken sei. Die Nomenklatur solcher Systeme soll hier nicht erörtert werden; es wird sich aber herausstellen, dass zu einer vollständigen graphischen Darstellung das fragliche System als ternär anzusehen ist.

Frühere Untersuchungen. Frühere Forscher bekümmerten sich um die Frage, ob sich Schwefel und Jod miteinander chemisch verbinden könnten. Linebarger[3]) bestimmte die Schmelzpunkte verschiedener Gemische der beiden Stoffe und schloss aus seinen Versuchen, dass sie eine Verbindung SJ geben. Gegen seine Methode lässt sich einwenden, dass das Schmelzen von Gemischen sehr verschiedener Zusammensetzung beim eutektischen Punkte beginnt; dies lehren auch seine eigenen Figuren. Mac Ivor[4]) liess geschmolzene Gemische sich abkühlen und prüfte die festen Phasen vor allem auf ihr Verhalten Lösungsmitteln gegenüber; er war der Ansicht, dass keine Verbindungen entstehen. Boulouch[5]) bestimmt die Volumenänderungen beim Gefrier- und Schmelzpunkt an Gemischen der verschiedensten Zusammensetzung. Seine Mitteilung enthält weder die gefundenen Gefrier- und Schmelzpunkte, noch das Diagramm, aber der Verlauf der Kurven des letztern wird mit Worten beschrieben. Er gelangt zum Schluss, dass, wenn man Schwefel und Jod verschmilzt und erstarren lässt, weder Verbindungen, noch feste Lösungen auftreten. In all diesen frühern Untersuchungen wurde die Tatsache, dass flüssiger Schwefel aus zwei Formen besteht, nicht berücksichtigt und das System daher als ein gewöhnliches binäres behandelt. Die nachfolgenden Versuche wurden dagegen mit Rücksicht auf die frühern Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den beiden Formen des flüssigen Schwefels S_λ und S_μ ausgeführt.

Verschiebung des S_λ-S_μ-Gleichgewichts bei gegebener Temperatur (150°) durch wechselnde Jodmengen. Von Smith und Holmes[6])

---

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 449 (1905).
[2]) Journ. of phys. Chem. **10**, 308.
[3]) Amer. Chem. Journ. **17**, 33 (1895).
[4]) Chem. News **85**, 5 (1902).
[5]) Compt. rend. **136**, 577 (1903).
[6]) Diese Zeitschr. **54**, 279 (1906).

wurden eine Anzahl Versuche bei 150° angestellt, bei denen sich das Verhältnis Schwefel zu Jod änderte. Sie erhielten folgende Ergebnisse — die Zahlen bedeuten Teile Jod auf 100 Teile Schwefel —:

Jod	0·0	0·01	0·1	0·4	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0
% unlöslichen Schwefel	6·7	8·16	8·90	10·52	12·26	13·79	15·85	16·47	17·86

Wir haben die Versuche fortgesetzt unter Anwendung grösserer Jodmengen. Bei derartigen Versuchen macht aber die Bestimmung des S_μ-Gehalts zweierlei Schwierigkeiten. Einmal wird die Umwandlungsgeschwindigkeit der Schwefelformen, die in Gemischen, welche fünf Teile Jod und weniger enthalten, messbar langsam ist, bei grossen Jodmengen so überaus gross, dass beim Abschrecken der Schmelzen in Eis die Umwandlung im Sinne $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ in beträchtlichem Masse erfolgt. Ferner ist der Jodgehalt in den abgeschreckten Schmelzen unbekannt, da etwas Jod vom Eiswasser gelöst wird, und etwas davon beim darauffolgenden Trocknen verloren geht. Es hatte sich, wie schon in einer frühern Mitteilung auseinandergesetzt wurde, als notwendig ergeben, die Gemische vor der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zu zermahlen und die Flüssigkeit verdampfen zu lassen, da sonst ein Teil des unlöslichen Schwefels durch die Extraktionshülse geht. Ist Jod in geringen Mengen anwesend, wie in den frühern Versuchen, so verflüchtigt es sich nach der vorläufigen Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, und es treten keine Störungen ein. Ist das Jod aber in grössern Mengen zugegen, wie bei den vorliegenden Versuchen, so bleiben davon nennenswerte Mengen übrig; es ist deshalb nicht bloss das genaue Gewicht des Schwefels in dem zu analysierenden Material unbekannt, es ist auch der Schwefel während der Extraktion in Berührung mit reichlich jodhaltigem Schwefelkohlenstoff.

Aus diesen Gründen lassen sich die Ergebnisse der neuen Versuche bei 150° nur ganz allgemein angeben. So bildeten sich bei 25 Teilen Jod auf 100 Teile Schwefel zwischen 14·6 und 18·4% S_μ, und bei 40 Teilen Jod 13·9 bis 18·8%. Die höchsten erhaltenen Werte deuten darauf hin, dass, wenn man die verstärkten Analysenfehler berücksichtigt, ein Mehr an Jod über 5 Teile auf 100 Teile Schwefel hinaus das Gleichgewicht nicht mehr beträchtlich verschiebt.

Die Bedingungen des Systems bei konstanter Temperatur lassen sich am besten in einem Dreiecksdiagramm wiedergeben. In Fig. 1 stellt jeder Eckpunkt des gleichseitigen Dreiecks 100 Teile je der einen Komponente dar. Die Kurve *DE* zeigt die Zusammensetzung der Gemische aus Schwefel und wachsenden Jodmengen auf Grund der jetzigen Messungen und denen von Smith und Holmes; sie gibt den

Gehalt an S_λ, S_μ und Jod in 100 Teilen der Gemische wieder. D entspricht 6·7% S_μ. Da Jod und Schwefel in allen Verhältnissen mischbar sind, sollte man die Kurve von E nach C vervollständigen können. Auf CA und CB konnten keine Punkte bestimmt werden, da Gemische aus Jod und nur der einen Isomeren nicht hergestellt werden können. Es wäre auch unmöglich, Punkte auf diesen Linien festzustellen, wenn Jod in jedem Verhältnis mit je den beiden Isomeren mischbar wäre.

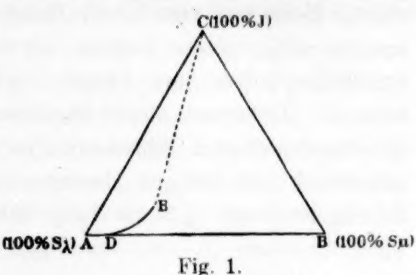


Fig. 1.

S_λ-S_μ-Gehalte in Schwefelgemischen, die eine bestimmte Menge Jod (2:100) enthalten, bei verschiedenen, über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen. Im vorangehenden Abschnitt hat sich ergeben, dass bei gegebener Temperatur (150°) der S_μ-Gehalt bei steigenden Jodmengen über den normalen, für diese Temperatur geltenden Wert (6·7%) hinauswächst. Smith und Holmes (loc. cit. S. 278) fanden, dass bei konstantem Jodgehalt die je der Temperatur entsprechende Gleichgewichtsverschiebung sich mit der Temperatur ändert. Ein Teil ihrer Ergebnisse für zwei Teile Jod auf 100 Teile Schwefel — den einzigen Fall, den sie eingehender untersuchten — möge folgen:

Temperatur	120°	150°	165°	220°	310°	448°
% unlöslichen Schwefel ohne Jod		6·7	14·0	29·4	32·6	34·1
dasselbe mit Jod (2:100)	5·3	13.8	24·1	47·0	54·2	62·7

Für jeden Jodgehalt haben wir entsprechend eine andere Kurve, die die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen S_λ und S_μ darstellt. Aus den schon angegebenen Gründen lässt sich für grössere Jodmengen der S_μ-Gehalt in flüssigen Gemischen nicht feststellen, so dass keine weitern Versuche ausgeführt wurden. Die Zahlen von Smith und Holmes zeigen den Typus der zu erwartenden Ergebnisse.

Messung der Gefrierpunkte von Gemischen aus Schwefel und Jod. Der Gefrierpunkt eines Gemisches aus Schwefel und Jod bekannter Zusammensetzung wurde folgendermassen bestimmt: Das Gemisch befand sich in einem grossen Probierrohr; durch den Gummistopfen, der es verschloss, führte ein in Zehntelgrade eingeteiltes Thermometer und ein leichter, gläserner Rührer. Das Rohr wurde in ein grosses Glycerinbad getaucht, das so lange auf 130° erhitzt wurde, bis der feste Rohrinhalt völlig geschmolzen war. Darauf liess man die Badtemperatur sinken mit einer Geschwindigkeit von 1° in drei Minuten. Die Schmelze

wurde dann und wann gerührt, bis die Temperatur beinahe die Schmelztemperatur erreicht hatte; von da ab wurde andauernd und kräftig gerührt. Meist trat eine Überkaltung von $^1/_2$ bis zu 1^0 ein, und bisweilen war es nötig, einen kleinen Schwefelkristall hineinzuwerfen, um den Quecksilberfaden zum Steigen und Anzeigen des Gefrierpunktes zu bringen. Hatte man diesen abgelesen, so liess man die Schmelze langsam unter andauerndem Rühren erkalten und beobachtete den Temperaturgang, um den Punkt völligen Erstarrens festzustellen. In der nachfolgenden Tabelle bedeutet $^0/_0$ S die Teile Schwefel in 100 Teilen des Gemisches.

Tabelle 1.

$^0/_0$ S	Gefrierpunkt	$^0/_0$ S	Gefrierpunkt
100·0	114·5[1]	50·0	66·4
94·1	108·8	48·4	68·3
88·8	103·2	46·6	70·4
84·2	98·0	42·8	74·2
80·0	93·3	38·5	78·6
76·2	89·8	33·3	84·3
72·7	86·7	27·3	89·8
69·6	84·0	23·8	92·6
61·5	75·1	20·0	96·2
57·1	71·0	15·7	99·6
55·2	69·3	11·1	103·8
53·3	67·0	5·9	108·4
51·6	65·9	0·0	113·6

Der eutektische Punkt fand sich bei $65·6^0$, und die Zusammensetzung des bei dieser Temperatur erstarrenden Gemisches ergab sich durch Interpolation zu 51·1 Teile Schwefel und 48·9 Teile Jod; Boulouch beobachtete den eutektischen Punkt bei $65·5^0$ und bestimmte die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches zu 54·3 Teile Schwefel und 45·7 Teile Jod. In allen obigen Versuchen erstarrte die ganze Masse bei $65·6^0$, d. h. beim eutektischen Punkte, in Übereinstimmung mit dem auch von Boulouch gezogenen Schlusse, dass sich weder Verbindungen, noch feste Lösungen bilden.

S_λ- und S_μ-Gehalt in flüssigen Jod-Schwefelgemischen bei den Gefrierpunkten. Um die Verhältnisse des Systems bei den Gefrierpunkten völlig zu übersehen, muss man, abgesehen vom Jodgehalt, noch die S_λ- und S_μ-Mengen kennen, denn es ist ja durch Untersuchungen[2]) im hiesigen Institut gezeigt worden, dass S_μ den Gefrierpunkt des S_λ nach dem Raoultschen Gesetz erniedrigt. Es wurden daher Versuche

[1]) Dies ist der natürliche Gefrierpunkt des Schwefels, bei dem S_λ mit S_μ bei der Gefriertemperatur im Gleichgewicht sind (Smith und Carson loc. cit S 701).

[2]) Diese Zeitschr. **52**, 469 (1905).

angestellt, um diese Mengen zu bestimmen. Die geschmolzenen Gemische wurden bis auf $^1/_2{}^0$ über den jeweiligen Gefrierpunkten abgekühlt, dann in Eis abgeschreckt und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Aus schon erwähnten Gründen sind sie etwas unregelmässig, so dass aus ihnen nur geschlossen werden darf: es ist jedenfalls nicht weniger S_μ anwesend.

Den drei letzten Versuchen, bei denen der Jodgehalt mehr als $50^0/_0$ betrug, darf keine Bedeutung zugeschrieben werden, da hierbei sehr wohl die Umwandlungsgeschwindigkeit des S_μ in S_λ beim Abschrecken so gross sein kann, dass überhaupt kein S_μ bestehen bleibt.

Tabelle 2.

$^0/_0 S$	Gefrierpunkt	Teile S_μ in 100 Teilen Schwefel
100·0	114·5	3·6
94·1	108·8	4·4
88·8	103·2	2·8
84·2	98·0	4·3
80·0	93·3	3·5
76·2	89·8	2·7
72·7	86·7	2·5
57·1	71·0	2·6
33·3	84·3	0·0
27·3	89·8	0·0
23·8	92·6	0·0

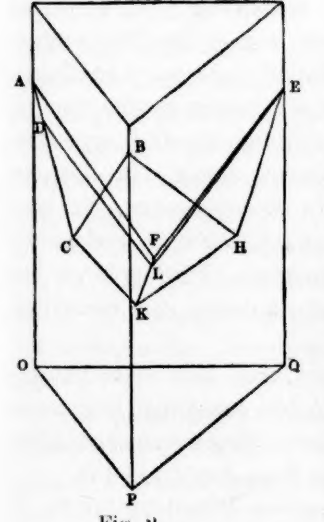


Fig. 2.

Das Schwefeljoddiagramm. Um das hier betrachtete System vollständig zu beschreiben, eignet sich die von Roozeboom und Aten und von Bancroft benutzte Darstellung in einem dreiseitigen Prisma am besten. Wenn auch die bisher erzielten Ergebnisse recht unvollständig sind, so kann doch Fig. 2 zu einer qualitativen Betrachtung des Systems dienen. Auf der senkrechten Achse sind die Temperaturen aufgetragen, während die Zusammensetzungen der Gemische wie in Fig. 1 dargestellt sind. A ist der Schmelzpunkt von S_λ (119·25°), E der des Jods (113·6°) und B der unbekannte Schmelzpunkt von S_μ. Die Kurve ACB in der Ebene $AOPB$ ist die Gefrierpunkts- oder Löslichkeitskurve für Gemische von S_λ und S_μ. D ist der natürliche Gefrierpunkt (114·5°) und C der unbekannte eutektische Punkt. Die Gleichgewichtskurve

der beiden Isomeren beginnt bei D und liegt durchaus in der Ebene $AOPB$. Dieser in der Ebene $AOPB$ befindliche Teil des Diagramms ist schon von Smith und Carson (loc. cit. S. 702) entworfen worden. Die Kurve AFE ist die Gefrierpunktskurve für S_λ und Jod. Sie sollte etwas über und hinter der Kurve liegen, die durch die in Tabelle 2 angeführten Zahlen gegeben ist. Von Gemischen von S_μ und Jod wissen wir nichts; aber wir können die Gefrierpunktsbeziehungen bequem durch die Kurve BHE darstellen. C, F und H sind eutektische Punkte, in denen je zwei der Komponenten in festem Zustand mit flüssigen Gemischen von nur zwei Komponenten koexistieren können, während K der eutektische Punkt für drei feste Phasen ist. $ACKF$ ist die Ebene für festen S_λ, $BCKH$ die für festen S_μ und $EFKH$ die für festes Jod. Die beim natürlichen Gefrierpunkt beginnende Linie DL entspricht den Gefrierpunktsbestimmungen der Tabelle 1, in denen S_λ auskristallisiert, während LE denen entspricht, in welchen Jod die feste Phase bildet. Hier ist L (65·6°) ein wahrer eutektischer Punkt, da die Umwandlung von $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ ziemlich rasch erfolgt. Die Gleichgewichtskurven für Gemische von Schwefel und Jod entspringen in Punkten, die auf DL liegen, und befinden sich völlig innerhalb des Prismas. Bleibt das Verhältnis „Jod zu Gesamtschwefel" konstant, so liegt die Kurve auf einer zu $AOPB$ parallelen Ebene. Schon Smith und Holmes (loc. cit. S. 279) hatten eine solche Kurve besprochen.

Verbesserung eines in einer frühern Mitteilung[1]) **entworfenen Diagramms.** In unserer frühern Mitteilung wurde im Temperaturkonzentrationsdiagramm für S_λ und S_μ ein Fehler begangen. Die Gleichgewichtskurve war derart gezeichnet, dass sie Prozentgehalte von S_λ und S_μ in 100 Teilen Schwefel darstellt, während die Gefrierpunktskurve sich auf Gehalte von S_μ in 100 Teilen S_λ bezog. Die letztere müsste umgezeichnet werden, um der erstern zu entsprechen. So sind beim natürlichen Gefrierpunkt 3·7 Teile S_μ mit 100 Teilen S_λ vorhanden, das sind 3·6 Teile S_μ auf 100 Teile des Gemisches. Die hierdurch bedingte Änderung ist natürlich nicht gross und würde bei dem gewählten Massstab an der Kurve nicht sichtbar sein.

Anschliessend hieran muss beachtet werden, dass dank einer irrtümlichen Wiedergabe die durchgehende Kurve in dem genannten Diagramm bei D (114·5°) endete, während sie eine kurze Strecke abwärts hätte fortgesetzt werden sollen, nämlich bis zu der Temperatur 112·45°.

Ferner muss auf Seite 704 Zeile 12 derselben Mitteilung für Fig. 3 Fig. 2 gelesen werden.

Chicago, den 25. April 1907.

[1]) Smith und Carson loc. cit. S. 702.

Anhang. Ich benutze die Gelegenheit um auf eine Kritik der Herren Hoffmann und Rothe[1]) einzugehen, die nach der Niederschrift der vorangehenden Abhandlung erschienen ist. In der zweiten Mitteilung[2]) dieser Folge von Abhandlungen wurde die experimentelle Untersuchung verschiedener Eigenschaften geschmolzenen Schwefels beschrieben, und es wurde, um das Verhalten dieses Elementes zu erklären, die Ansicht ausgesprochen, dass eine isotherme Umwandlung mit Ausscheidung einer neuen Phase bei 160° vor sich geht. In der vierten Mitteilung[3]) wurde die experimentelle Untersuchung noch beträchtlich weitergeführt, zum Teil mit der ausdrücklichen Absicht, die erwähnte Anschauung zu prüfen. Doch wurde gezeigt, dass vom Standpunkt der weitern Untersuchung aus die genannte Erklärung nicht länger aufrecht erhalten werden konnte; gleichzeitig wurde eine neue Erklärungsweise vorgetragen, die mit allen in beiden Abhandlungen mitgeteilten Tatsachen im Einklang stand. Die Herren Hoffmann und Rothe scheinen den Eindruck gewonnen zu haben, als ob wir in der vierten Mitteilung nicht hinreichend betont hätten, dass unsere Anschauung gewechselt hat. Es war nun durchaus nicht unsere Absicht, diese Tatsache zu verbergen, und falls tatsächlich irgend eine Dunkelheit vorhanden ist, die andere Forscher irreleiten könnte, so bedauern wir lebhaft den Mangel an Klarheit in diesem Punkte. Wenn wir auf den drei Seiten (S. 701—704), auf denen die hier in Betracht kommenden Tatsachen erörtert werden, versäumt haben, eingehender von unsern eigenen Anschauungen zu sprechen, wie sie sich in den verschiedenen Stufen der Untersuchung bildeten und umbildeten, so geschah dies aus dem folgenden Grunde: ein klares Aussprechen der Tatsachen und ihrer wahren Beziehungen zueinander ist unserer Meinung nach von dauernderer Bedeutung als eine Erörterung darüber, wie wir persönlich ihnen gegenüberstanden.

Die Herren Hoffmann und Rothe schliessen ihre Notiz mit den Worten: „In Wirklichkeit widerlegten unsere Messungen die von Herrn Smith ursprünglich vertretene Ansicht über den Umwandlungsvorgang und zwangen ihn, unsere entgegengesetzte Auffassung sich zu eigen zu machen.“

Die Leser dieser Zeitschrift haben Interesse daran, dass das wahre Wesen einer Erscheinung erkannt wird, aber nur wenigen liegt daran, welcher Chemiker gerade als erster die jeweilige Tatsache festgestellt

[1]) Diese Zeitschr. **59**, 448 (1907).
[2]) Diese Zeitschr. **52**, 602 (1905).
[3]) Diese Zeitschr. **57**, 685 (1907).

hat. Da aber die Herren Hoffmann und Rothe zu glauben scheinen, dass wir ihre Entdeckung benutzt haben, ohne angemessen zu erwähnen, wie weit wir ihnen verpflichtet waren, so können wir nicht umhin zu erklären, dass wir ihnen in der von ihnen vermuteten Weise überhaupt nicht verpflichtet waren. Wohl verstrichen fast elf Monate zwischen dem Erscheinen ihrer Abhandlung in dieser Zeitschrift und der Veröffentlichung der unserigen (Februar 1907). Aber unsere Anschauung bezüglich des Umwandlungspunktes hatte sich mehrere Monate, ehe wir von ihrer Arbeit erfuhren, geändert, und der ganze experimentelle Teil unserer Untersuchung war abgeschlossen vor der Veröffentlichung der in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung (im März 1906), die zuerst ihre Forschungen zu unserer Kenntnis brachte. Eine Prüfung unserer Versuche macht es schon klar, dass der natürliche Lauf unserer Arbeit unsern Meinungswechsel hervorrief, ohne dass ihre Ergebnisse nötig gewesen wären, uns dazu zu verhelfen. Der Umstand, dass sie unabhängig eine neue Tatsache aufdeckten, die gegen einen Umwandlungspunkt sprach, an welch' letztern wir schon lange nicht mehr glaubten, war für uns einfach eine willkommene Bestätigung unserer Schlüsse. Mehr bedeutet diese neue Tatsache nicht, denn sie trug nichts dazu bei — und die Herren Hoffmann und Rothe beanspruchen auch nicht, dass sie etwas beitragen könnte —, ein rechtes Bild bezüglich des ganzen Verhaltens des Schwefels zu geben; dies war aber die Hauptaufgabe der weit ausgedehntern Arbeit, die wir unternommen hatten. Unsere Zahlen wurden zunächst von Herrn Dr. Carson bei der ersten Niederschrift seiner Dissertation benutzt, aus der ich dann die vierte Mitteilung auszog; diese wurde zum Übersetzen nach Deutschland geschickt, die Übersetzung kehrte zurück, wurde wieder versandt und blieb beim Verleger, bis sie zum Setzen daran kam; schliesslich wurden die Korrekturbogen hin- und hergeschickt: dies alles füllte die elfmonatliche Frist aus, deren Länge die Auslegung der Herren Hoffmann und Rothe stützen könnte, falls man die genannten Umstände nicht berücksichtigt.

Edinburgh, im Juli 1907.

Über den amorphen Schwefel. VI.

Gefällter Schwefel[1]).

Von

Alexander Smith und **R. H. Brownlee.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für physikalische und allgemeine Chemie der Universität Chicago.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die von dem einen von uns gemeinsam mit Holmes und Hall[2]) angestellte Untersuchung führte zu dem Ergebnis, dass zwei verschiedene flüssige Formen des Schwefels existieren, nämlich gelber, beweglicher Schwefel S_λ und brauner, zäher S_μ, und dass der amorphe, unlösliche, von manchen Forschern S_γ genannte Schwefel, der einen Teil des festen Stoffes ausmacht, den man beim Abschrecken einer Schwefelschmelze erhält, überkalteter S_μ ist. Im Licht der eben genannten Resultate ist es von besonderm Interesse, dass S_μ (amorpher Schwefel) bei verschiedenen, bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktionen, also als metastabiles Gebilde ausgefällt wird. Unter diesen Umständen und bei den widersprechenden Angaben in der Literatur schien eine etwas systematischere Untersuchung der Frage angebracht.

Berthelot[3]) meint, dass die Art des Schwefels (d. h. das Verhältnis von löslichem zu unlöslichem Schwefel) von der Natur der Schwefelverbindung abhängt: „negativer" Schwefel, wie er in den Sulfiden vorhanden ist, soll im allgemeinen löslichen Schwefel geben, „positiver" Schwefel, wie im Schwefelmonochlorid, im allgemeinen unlöslichen Schwefel; die Art des Schwefels soll meist unabhängig vom fällenden Stoff sein, vorausgesetzt, dass der letztere kein Alkali und kein Oxydationsmittel ist, und dass er rasch ohne merkbare Wärmeentwicklung reagiert. Weber[4]) erhielt aber 14% unlöslichen Schwefel bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Kaliumpolysulfid.

---

[1]) Übersetzt von H. Freundlich.

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903); **52**, 602 (1905); **54**, 257 (1906).

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 444.

[4]) Pogg. Ann. **141**, 432.

Cloez[1]) glaubt, dass es bloss auf die schliesslich vorhandene saure oder basische Reaktion der Lösung ankommt, derart, dass saure Lösungen unlöslichen, basische löslichen Schwefel geben. Aber die Versuchsbedingungen, unter denen dieser und andere Forscher arbeiteten, waren nicht so definiert, dass sie scharf angebbare Resultate zu erzielen erlaubt hätten.

Um einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Reaktionen zu erhalten, bei denen Schwefel ausgefällt wird, und um festzustellen, welche Einflüsse den Gehalt an unlöslichem Schwefel verändern, und wie weit sie es tun, wurde eine ausgedehnte Reihe von Vorversuchen durchgeführt. Eine Auswahl derselben enthält Teil I. In Teil II wird die schliesslich benutzte experimentelle Anordnung beschrieben. Die beiden folgenden Teile enthalten die Ergebnisse, die bei den näher untersuchten Reaktionen erzielt wurden, und zwar wird in Teil III die Wechselwirkung von Brom und Jod mit Sulfiden und Polysulfiden, in Teil IV die Einwirkung von Säuren auf Thiosulfat betrachtet. Schliesslich werden in Teil V die Umstände erörtert, die die Bildung des amorphen Schwefels überhaupt und die jeweilige Menge desselben bedingen.

Das erste Ziel der Untersuchung des gefällten Schwefels war, einen Kern von experimentellen Tatsachen festzulegen; ehe ein solcher vorhanden ist, bleibt eine theoretische Behandlung des Gegenstandes ausgeschlossen[2]).

Allgemeines Bild der Schwefelfällung. Zum Verständnis des Nachfolgenden muss das allgemeine Bild, das die meisten Fällungen bieten, beschrieben werden. Hat man die reagierenden Stoffe gemengt, so erscheint eine sehr blasse, gelbe Wolke in der Flüssigkeit entweder sofort oder bei sehr verdünnten Lösungen nach einer kurzen Frist. Die Wolke besteht fast immer zuerst aus flüssigen Tröpfchen, mag das Produkt schliesslich amorphen Schwefel enthalten oder nicht. Die Emulsion klärt sich, und nach einigen Stunden oder Tagen wird das Gefällte fest oder doch hart. In einigen Fällen bedingt das Erhärten keine Formänderung der ausgeschiedenen Masse; in andern Fällen, vor allem wenn beträchtliche Mengen unlöslichen Schwefels gebildet werden, und die Reaktion in weniger konzentrierten Lösungen stattgefunden hat, fliessen die Tröpfchen zusammen und geben eine plastische Masse.

---

[1]) Compt. rend. **46**, 485.

[2]) Experimentelle Einzelheiten und viele Ergebnisse, die hier nicht zur Sprache kommen, finden sich in der Dissertation des Herrn Brownlee, die in dem Journ. of the Americ. chem. Soc. **29**, 1032, erschienen ist.

Bestimmung des unlöslichen Schwefels. Der unlösliche Schwefel wurde in der Weise bestimmt, dass die erhärtete und getrocknete Ausfällung gepulvert, gesiebt und zermahlen wurde, bis das Ganze durch ein feines Sieb ging, worauf es in einen Soxhletschen Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurde. Dies Verfahren liess sich bei Schwefel, der aus Sulfiden ausgefällt war, leicht durchführen. Aber der Schwefel, der aus andern Quellen stammt, wird während des langwierigen Erhärtens und Trocknens mehr oder minder rasch von der Luft oxydiert. In diesen Fällen mussten daher besondere Mittel verwandt werden, die, wie gefunden wurde, die Zeit des Erhärtens auf einen Bruchteil ihrer gewöhnlichen Länge herabsetzten. Das Verfahren bestand darin, dass das Ausgefällte noch feucht mit Schwefelkohlenstoff und etwas Aceton verrieben wurde, worauf man die Flüssigkeiten über Schwefelsäure in einem Exsikkator verdampfen liess, durch den ein Strom trockener Kohlensäure strich.

Die Art, wie extrahiert wurde, und wie für die Löslichkeit des unlöslichen Schwefels Korrekturen angebracht wurden, war die gleiche, wie sie Smith und Holmes[1]) verwandt hatten, bis auf zwei Abänderungen: es wurden Mengen von 5 g (statt 10 g) zur Extraktion benutzt; ferner wurde eine neue Korrekturtabelle entworfen, da der feinere gefällte Schwefel in andern Mengen löslich war als der abgeschreckte Schwefel.

Die Frage, ob die im erhärteten Endprodukt enthaltene Menge unlöslichen Schwefels die Menge darstellt, die sich tatsächlich durch die Reaktion bildet, und die in der frisch ausgefällten Masse vorhanden ist, wird in Teil V erörtert werden.

I. Vorversuche.

Schwefel wird in einer Reihe von Reaktionen ausgefällt, doch eignen sich einige derselben wenig zur Untersuchung, wie z. B. die Reaktion zwischen Schwefelmonochlorid und Wasser; denn da die reagierenden Stoffe miteinander nicht mischbar sind, ist es nicht möglich, mit gegebenen Konzentrationen zu arbeiten und während der Reaktion eine bestimmte Temperatur einzuhalten. In andern Fällen, wie bei der Zersetzung der Polythionate, sind die Schwefelausbeuten zu gering. Vier Reaktionen wurden daher bei unsern Vorversuchen besonders berücksichtigt: die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff (Abschnitt 1 unten), die zwischen Polysulfiden und

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903).

Säuren (Abschnitt 2 unten), die zwischen Sulfiden und Brom, bzw. Jod[1]) und die zwischen Natriumthiosulfat und Säuren (Abschnitt 4 unten). Wie man später sehen wird, wurden selbst von diesen vier nur zwei einer umfassenden quantitativen Untersuchung unterzogen.

1. Schwefel aus Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff. Der Schwefel, den man gewinnt, wenn man Wasser erst mit Schwefeldioxyd, dann mit Schwefelwasserstoff sättigt, wird nicht rasch pulverig. Er war im Gegenteil sehr zähe und wurde ferner an der Luft rasch oxydiert. Liess man diesen Schwefel acht Tage lang stehen, d. h. bis er völlig erhärtet war, so bestand er im Mittel aus 79% S_μ und 21% S_λ. Wenn man ihn rascher erhärten liess, indem man ihn mit Schwefelkohlenstoff und Aceton verrieb und unter Luftausschluss trocknete, so war der S_μ-Gehalt im Mittel 82·6%.

Bei diesen Versuchen veränderten sich die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sehr stark im Laufe eines Versuches, und sie waren auch von Versuch zu Versuch sehr verschieden. Da es aber schwer hielt, die Konzentrationen bei der Reaktion konstant zu halten — hätte man z. B. Lösungen der Gase vermengt, so wären riesige Flüssigkeitsvolumina erforderlich gewesen, um hinreichende Mengen des Endprodukts zu erzielen —, so wurde diese Reaktion nicht näher untersucht. Einige Ergebnisse wurden nur erwähnt, da es sich um eine so wohlbekannte Reaktion handelt.

2. Schwefel aus Polysulfiden und Säuren. Bei diesen Versuchen wurden die Säuren zu verschiedenen Proben der Polysulfidlösung gegeben. Die nachfolgende Tabelle zeigt Gehalt (2·5-norm.) und Zusammensetzung des Polysulfids, Art der Säuren und den (korrigierten) Gehalt an unlöslichem Schwefel, der gefunden wurde.

Polysulfid	Art der Säure und ihre Menge	% S_μ
2·5-norm. Ca_2S_7	33%ige Essigsäure, im Überschuss	0·0
„	Eisessig, im Überschuss	0·0
„	6-norm. Salzsäure, Lösung noch alkalisch	0·0
„	6-norm. Salzsäure, im Überschuss	0·8
„	12-norm. Salzsäure, im Überschuss	2·4
2·5-norm. Na_4S_7	6-norm. Salzsäure, im Überschuss	0·5

Diese Ergebnisse lehren, dass bei einem Überschuss an einer wirksamen Säure eine messbare, wenn auch kleine Menge von S_μ gebildet wird. Wenn die Mischungsfolge umgekehrt wurde, man also Sulfid zur Säure gab, entstand Wasserstoffpolysulfid.

[1]) Diese Vorversuche sind in diesem Falle nicht beschrieben, da sie den an einer andern Stelle dieser Abhandlung (Teil III) mitgeteilten Tatsachen nichts Neues hinzufügen würden.

3. Der sog. „lösliche" oder „weiche" amorphe Schwefel und seine Eigenschaften. Der von Polysulfiden stammende Schwefel wird oft als „löslicher amorpher Schwefel" beschrieben und wird so einesteils vom löslichen rhombischen oder monoklinen Schwefel, anderseits vom unlöslichen, amorphen Schwefel unterschieden. Dieser Schwefel ist in der Tat fast weiss, statt gelb, was aber offenbar eine Folge seiner sehr feinen Verteilung ist. Prof. J. P. Iddings, dem wir auch an dieser Stelle für das lebhafte Interesse danken möchten, das er dieser Frage zuwandte, hatte die Liebenswürdigkeit, diesen Schwefel unter dem Polarisationsmikroskop zu untersuchen. Frisch gefällt, besteht dieser Schwefel aus kleinen Flüssigkeitskugeln, die völlig isotrop sind. Während des Beobachtens werden sie kristallinisch, ohne merkbar ihre Kugelform zu ändern. In diesem Zustand besteht jede Kugel aus einer Masse langgestreckter Kristalle, die vom Kugelzentrum ausstrahlen, denn jeder Teil der Masse zeigt Auslöschung und Erhellung unabhängig von den andern Teilen, wenn man die Kugel durch Drehen des Gestells im Kreise bewegt. Noch beim Beobachten dieser Erscheinung verwandelt sich die ganze Kugel, ohne auch jetzt ihre Kugelform zu ändern, plötzlich in einen einzigen, durchsichtigen, homogenen Kristall mit vier Stellungen, in denen gleichzeitig in der ganzen Kugel Auslöschung stattfindet.

Der erhärtete Stoff ist also gar nicht optisch amorph, obwohl seine Gestalt rein kugelförmig ist, soweit sich dies mit einer Vergrösserung feststellen liess, die alle andern Erscheinungen mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen erlaubte. Der sogenannte lösliche, amorphe Schwefel (aus Polysulfiden) ist also nichts anderes als rhombischer Schwefel[1]). Es ist daher wahrscheinlich, dass der ausgefällte Schwefel bei Zimmertemperatur den flüssigen und den monoklinen kristallinischen Zustand durchläuft, ehe er die Form erreicht, in der er bei der genannten Temperatur allein stabil ist: ein überraschendes Beispiel für Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen[2]).

4. Schwefel aus Natriumthiosulfat und Säuren (vorläufige Versuche). Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von zwölf Versuchen mit verschiedenen Säuren und verschiedenen Konzentrationen derselben Säure. Wenn nichts anderes mitgeteilt ist, wurde in all diesen vorläufigen Versuchen die Säure einfach in 100 ccm der Natriumthiosulfatlösung gegossen.

[1]) Zu diesem Ergebnis gelangten schon Peterson [Diese Zeitschr. 8, 608 (1891)] und Muthmann [Zeitschr. f. Kristallographie 17, 342].

[2]) Lehrb. d. allgem. Chem. 2, 2, 444, 458.

Nr.	Konz. des $Na_2S_2O_3$ (100 ccm)	Fällungsmittel	S_μ
1.	4-norm.	50 ccm konz. HCl = 13-norm.	34·0
2.	4-norm.	100 ccm konz. HCl = 13-norm.	39·2
3.	4-norm. mit KCl gesättigt	50 ccm konz. HCl = 13-norm.	19·5
4.	4-norm.	50 ccm HCl = 6-norm.	6·5
5.	8-norm.	500 ccm konz. HCl = 13-norm.	96·0[1]
6.	50 g festes $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$	100 ccm konz. HCl = 13-norm.	94·6[2]
7.	4-norm.	25 ccm konz. HNO_3 = 16-norm.	56·5
8.	4-norm.	100 ccm HNO_3 = 8-norm.	15·7
9.	4-norm.	100 ccm konz. H_2SO_4	20·2
10.	4-norm.	100 ccm konz. H_2SO_4 = 12-norm.	21·3
11.	4-norm.	100 ccm Eisessig	0·0
12.	4-norm.	300 ccm Eisessig	0·0

Die vorangehenden Versuche lehren:

1. Im Gegensatz zur Vermutung Berthelots kann eine und dieselbe Schwefelverbindung entweder nur löslichen Schwefel (Versuch 11 und 12) oder fast ausschliesslich unlöslichen Schwefel (Versuch 5) geben, je nach dem benutzten Fällungsmittel, ja es können sogar verschiedene Konzentrationen desselben Fällungsmittels verschiedene Ergebnisse veranlassen (Versuch 1 und 4).

2. Im Gegensatz zur Vermutung von Cloez kann eine keineswegs alkalische, sondern vielmehr stark saure Lösung (Versuch 11 und 12) ausschliesslich löslichen Schwefel erzeugen.

3. Ein Überschuss an fällender Säure ist nicht notwendig, um nennenswerte Mengen unlöslichen Schwefels hervorzubringen (Versuch 4 und 7). In diesen Fällen ist an der Bildung der 6·5, bzw. 56·5 % unlöslichen Schwefels nicht die freie schweflige Säure schuld, die durch die Reaktion entstand; dies ergibt sich aus dem negativen Resultat des Versuches 12, in dem viel löslicher Schwefel entstand, und deshalb viel freie schweflige Säure vorhanden war.

4. Eine praktisch quantitative Ausbeute an unlöslichem Schwefel (Versuch 5) wird erreicht, wenn man hinreichend hohe Säurekonzentrationen wählt, und das Thiosulfat achtfach normal nimmt, um die in das System eingeführte Wassermenge möglichst klein zu machen, und wenn man ferner die Salzlösung in die Säure giesst, damit in jedem Augenblick der Fällung die grösstmögliche Säurekonzentration anwesend ist.

5. Die Konzentration des Wasserstoffions ist von Einfluss; denn wenn man die Thiosulfatlösung vorher mit Kaliumchlorid sättigt, um

[1] Die Thiosulfatlösung wurde langsam zur kräftig gerührten Säure gegossen.

[2] Das feingepulverte Thiosulfat wurde langsam in die kräftig gerührte Säure geschüttet.

die Ionisation der Säure herabzudrücken, sinkt der S_μ-Gehalt von 34% (Versuch 1) auf 19·5% (Versuch 3).

6. Es ist wahrscheinlich, dass die grosse Wärmetönung bei Verwendung der Schwefelsäure (Versuch 9 und 10) an der verhältnismässig kleinen S_μ-Ausbeute schuld ist. Eine der Schwefelsäure chemisch äquivalente Menge von Salzsäure erzeugt fast doppelt soviel S_μ (Versuch 1 und 2).

5. Einfluss der Temperatur. Um den Einfluss der Temperatur genauer kennen zu lernen, wurden die Versuche mit Lösungen angestellt, die vor dem Zusammengiessen je auf die Temperatur 0, 25 und 40° gebracht worden waren. Um bekannte Konzentrationen und sonst ähnliche Bedingungen zu haben, wurden gleiche Volumina von zweifach normalem Thiosulfat und zehnfach normaler Salzsäure gleichzeitig und mit gleichmässiger Geschwindigkeit in ein drittes Gefäss gegossen.

Temperatur	0°	25°	40°
% S_μ	47·1%	34·0%	30·8%

II. Schliesslich benutzte Fällungsmethode.

Einige der Vorversuche, vor allem die, in denen Thiosulfat zur Säure, statt umgekehrt Säure zum Thiosulfat gegossen wurde, hatten gelehrt, dass bestimmte Konzentrationen während des Mischens aufrecht erhalten werden mussten, wollte man übersichtliche Ergebnisse erzielen. Dazu musste man die Lösungen so wählen, dass die zu verwendenden Mengen in gleichen Flüssigkeitsvolumen enthalten waren; diese musste man dann mit gleicher Geschwindigkeit ins Mischgefäss laufen lassen. Es hatte sich dann noch herausgestellt, dass man dafür würde sorgen müssen, dass die Temperatur durchaus konstant bleibt trotz der beim Vermengen auftretenden Wärmetönung. Bei kleinen Konzentrationen war diese zu vernachlässigen, und es genügte, die Lösungen gleichzeitig in ein Gefäss zu giessen, in dem ein Rührwerk eine andauernde Bewegung unterhielt. Wurden konzentriertere Lösungen verwandt, so wurde der Flüssigkeitsstrom und die Temperatur mit Hilfe des in Fig. 1 dargestellten Apparates reguliert. Zwei genaue 50 ccm-Büretten, deren Teilungen fast völlig gleich lang waren, wurden in die Mäntel von Liebigschen Kühlern gesteckt. Die in B und B' befindlichen Lösungen wurden mit Druckluft durch die Rohre l und l' in die Büretten getrieben. Liess man den Druck nach und öffnete G und G', so floss der Flüssigkeitsüberschuss automatisch nach B und B' zurück, und die Büretten waren gerade bis zu den Nullpunkten gefüllt. Die Flüssigkeiten in B und B' wurden zunächst ungefähr auf die gewünschte

Temperatur gebracht, und das Wasser der betreffenden Temperatur, das durch die Mäntel floss, besorgte die endgültige Einstellung. Ein gläsernes Rührwerk mischte rasch und gründlich. (In Fig. 1 sind die Wasserzuführungen der Mäntel und das Rührwerk fortgelassen.) Die Temperaturkonstanz wurde im Mischgefäss dadurch aufrecht erhalten, dass es mit Eis oder mit Wasser von der entsprechenden Temperatur umgeben war. War die entwickelte Reaktionswärme beträchtlich, so wurde die Temperatur in der Weise auf der richtigen Höhe bewahrt, dass eine (in der Figur nicht angedeutete) Kühlschlange in das Mischgefäss eingeführt wurde, durch welche Eiswasser, bzw. Wasser strömt, das eine etwas niedrigere Temperatur als die vorgesehene hatte. Fast alle Versuche wurden in jeder Einzelheit wiederholt, und die angeführten Zahlen sind die Mittelwerte aus je zwei gut übereinstimmenden Ergebnissen.

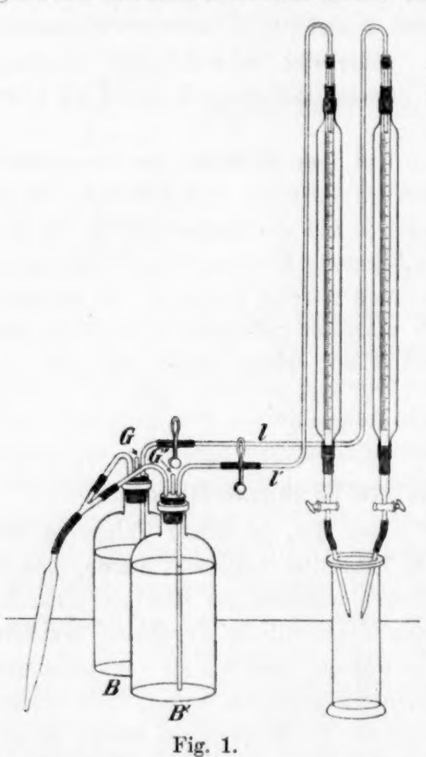


Fig. 1.

III. S_μ-Gehalt in einem Schwefel, der mit Brom und Jod aus Sulfiden gefällt wurde.

Bei diesen Versuchen waren Brom und Jod in wässerigen Lösungen von Kaliumbromid, bzw. -jodid gelöst. Zwei verschiedene Konzentrationen des Halogens und auch zwei verschiedene je von Natriumsulfid und -polysulfid wurden verwandt. Die Tabelle gibt die Konzentration vor dem Vermischen an. Die Temperatur war 0°.

Jod-konzentration	Gehalt an amorphem Schwefel				
	2-norm. Na_2S	2·5-norm. Na_2S	5-norm. Na_2S	2·5-norm. Na_2S_7	5-norm. Na_2S_7
2·5-norm.	—	8·4	2·4	7·9	1·5
5·0-norm.	36·5	43·5	20·3	18·5	15·5
Bromkonz.					
2·5-norm.	—	34·6	30·5	28·7	25·9
5·0-norm.	—	(S_2Br_2)	59·8	($S_2Br_2 + S$)	55·9

Man wird folgendes bemerken:

1. Brom gibt mehr S_μ als Jod.

2. Ein Überschuss an Halogen erhöht die Bildung von S_μ, bedingt ihn aber nicht.

3. Äquivalente Mengen von Jod und Sulfid, beide 2·5-norm. geben 8·4%; äquivalente Mengen, beide 5-norm., geben 20·3%; zwei Äquivalente Jod, d. h. ein beträchtlicher Überschuss, geben 43·5%. Ein ähnlicher Konzentrationseinfluss zeigt sich bei dem Polysulfid und beim Ersatz von Jod durch Brom.

4. Ein Bromüberschuss bedingt die Bildung von Schwefelbromid.

IV. S_μ-Gehalt in einem Schwefel, der mit Säuren aus Thiosulfaten gefällt wurde.

1. Versuche mit Salzsäure. Verschiedene Reihen dieser Versuche wurden bei 0, 25 und 40° angestellt, um den Temperatureinfluss kennen zu lernen. In den nachfolgenden Tabellen gibt die erste Reihe die Salzsäurekonzentrationen vor dem Vermischen an; die zweite und dritte die Säure- und $H^{\cdot}$-Ionkonzentration (letztere nur angenähert) im Augenblick nach dem Vermischen. Die letztgenannten Zahlen sind so berechnet, als ob die Säure einfach mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden wäre. Die nachfolgenden Reihen geben den S_μ-Gehalt bei verschiedenen Natriumthiosulfatkonzentrationen. Die letzte Reihe enthält Bemerkungen über den Zustand des Schwefels gleich nach dem Ausfällen.

HCl-Konzentration	Konzentration nach dem Vermischen		$Na_2S_2O_3$-Konzentration und % S_μ				Zustand des aus dem 2-norm. $Na_2S_2O_3$ stammend. Schwefels
	HCl	$H^{\cdot}$-Ion	2-norm.	4-norm.	6-norm.	8-norm.	
			Bei 0°				
2-norm.	1-norm.	0·80	6·1	—	—		Gelbbraun, zäh, ölig.
3-norm.	1·5-norm.	1·10	12·4	14·7	8·3		„ „ „
4-norm.	2-norm.	1·35	20·4	—	—		Noch zäher.
5-norm.	2·5-norm.	1·55	21·5	18·9	29·6		„ „
10-norm.	5-norm.	2·00	47·0	45·9	57·7		Sehr zäh.
12-norm.	6-norm.	2·10	68·8	72·3	75·0		Nicht zusammenbackendes Pulver.
			Bei 25°				
2-norm.	1-norm.	0·8	6·4	—	3·2	—	Gelbbraun, zäh, ölig.
3-norm.	1·5-norm.	1·1	12·9	7·9	7·0	6·6	„ „ „
4-norm.	2-norm.	1·35	13·6	15·9	22·0	23·1	„ „ „
5-norm.	2·5-norm.	1·55	22·5	19·1	28·5	39·2	Noch zäher.
10-norm.	5-norm.	2·00	33·6	52·0	55·9	62·2	Sehr zäh.
12-norm.	6-norm.	2·10	45·0	67·6	72·4	79·3	„ „
[1]	10-norm.	1·70	85·6	—	—	—	Nicht zusammenbackendes Pulver.

[1]) Dies Ergebnis wurde durch Vermengen von 50 ccm einer 6-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung mit 250 ccm 12-norm. HCl erzielt.

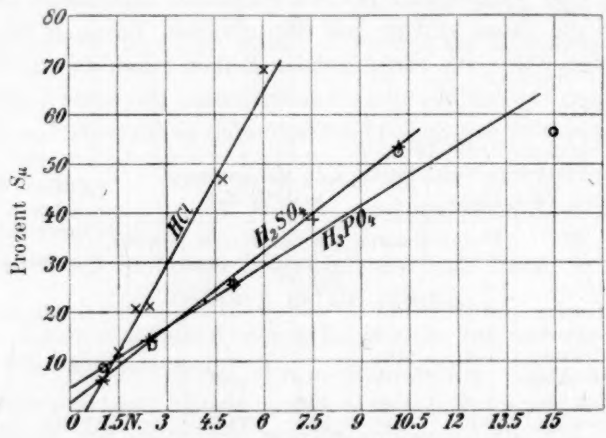
Bei 40°

HCl-Konzentration	Konzentration nach dem Vermischen		$^0/_0$ S_μ 2-norm. $Na_2S_2O_3$	Zustand des Schwefels
	HCl	$H^{\cdot}$-Ion		
2-norm.	1-norm.	0·80	5·5	Gelbbraun, zäh, ölig.
3-norm.	1·5-norm.	1·10	6·8	" " "
4-norm.	2-norm.	1·35	11·9	" " "
5-norm.	2·5-norm.	1·55	18·5	Noch zäher.
10-norm.	5-norm.	2·00	30·8	" "
12-norm.	6-norm.	2.10	34·2	Sehr zäh.

Es ergibt sich folgendes:

1. Der S_μ-Gehalt ist dem Säureüberschuss nicht proportional; denn es bilden sich grosse S_μ-Mengen, wenn bloss eine äquivalente Säuremenge anwesend ist, und selbst bei einem Überschuss an Thiosulfat entstehen bis zu 40$^0/_0$ S_μ. Dass die in Freiheit gesetzte schweflige Säure nicht die S_μ-Bildung bedingt, hatten bereits die Vorversuche gelehrt.

2. Bei einer gegebenen Thiosulfatkonzentration ist der S_μ-Gehalt der Säurekonzentration nach dem Vermengen direkt proportional; trägt



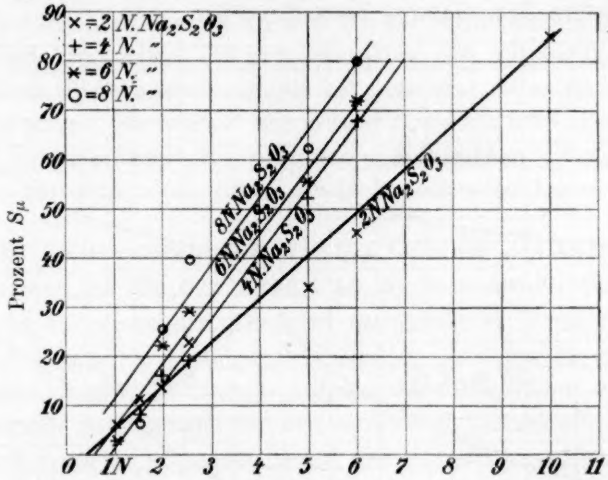
Konzentration der Säure (nach dem Mischen), 2-norm. $Na_2S_2O_3$, 0°.

Fig. 2.

man die S_μ-Gehalte als Ordinaten, die Säurekonzentrationen als Abszissen auf, so erhält man gerade Linien, wie aus der graphischen Darstellung einiger der Ergebnisse (Fig. 2 und 3) hervorgeht.

3. Da die Vorversuche darauf hingedeutet hatten, dass der S_μ-Gehalt sinkt, wenn man die Ionisation der Säure durch Zusatz von Kaliumchlorid herabdrückt, so sind in Fig. 4 und 5 dieselben Ergebnisse

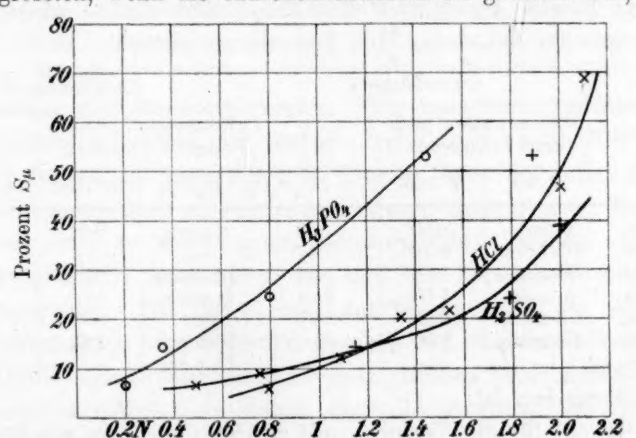
nochmals aufgetragen, aber mit den $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen nach dem Vermengen als Abszissen. Die Kurven zeigen, dass der S_{μ}-Gehalt rascher steigt als die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration.



Konzentration der Salzsäure (nach dem Mischen), 25°.

Fig. 3.

Dass die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration nur ein Faktor unter andern ist, geht aus Verschiedenem hervor; z. B. war bei 25° der S_{μ}-Gehalt dann am allergrössten, wenn die Säurekonzentration am grössten war, obwohl

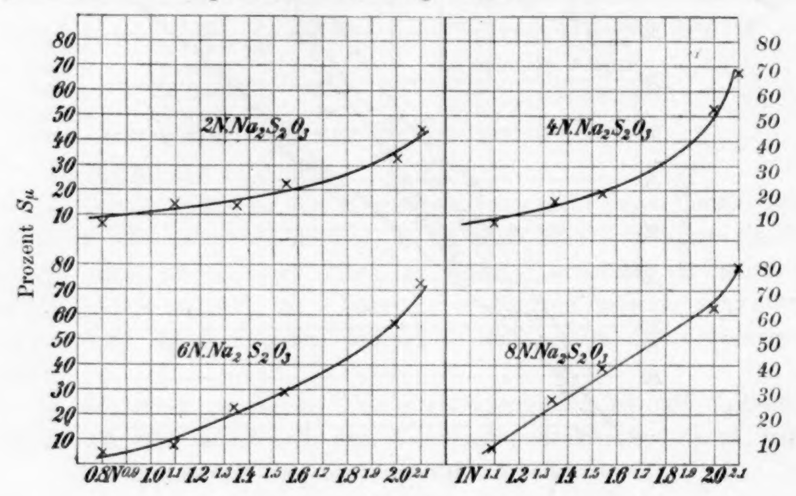


Konzentration des Wasserstoffions, 2-norm. $Na_2S_2O_3$, 0°.

Fig. 4.

die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration dann geringer ist als bei kleinern Konzentrationen (siehe die Versuche mit Phosphorsäure).

4. Vergleicht man die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen, so ergibt sich, dass im allgemeinen der S_μ-Gehalt mit steigender Temperatur sinkt. Dies entspricht der Tatsache, dass einmal erhärteter S_μ bei tiefern Temperaturen beständiger ist.



Konzentration des Wasserstoffions, 25°.

Fig. 5.

2. Versuche mit Schwefel- und Phosphorsäure. Die in der nachfolgenden Tabelle angeführten Ergebnisse sind ebenso wiedergegeben, wie die mit der Salzsäure. Die Temperatur war 0°.

Konzentrat. der benutzten Säure	Schwefelsäure			Phosphorsäure		
	Konzentration nach dem Vermischen		% S_μ	Konzentration nach dem Vermischen		% S_μ
	H_2SO_4	$H^\cdot$-Ion	2-n. $Na_2S_2O_3$	H_3PO_4	$H^\cdot$-Ion	2-n. $Na_2S_2O_3$
2-norm.	1-norm.	0·50	6·5	1-norm.	0·21	8·1
3-norm.	1·5-norm.	0·76	8·7	—	—	—
5-norm.	2·5-norm.	1·16	14·4	2·5-norm.	0·36	14·0
10-norm.	5-norm.	1·80	24·4	5-norm.	0·80	25·0
15-norm.	7·5-norm.	2·00	38·7	—	—	—
20-norm.	10-norm.	1·90	53·0	10-norm.	1·46	52·4
30-norm.	—	—	—	15-norm.	—	55·9

Zu bemerken ist:

1. Sowohl für die Versuche mit der Schwefelsäure wie für die mit der Phosphorsäure — die letzte Messung ausgenommen — ist der S_μ-Gehalt sehr nahe der Säurekonzentration proportional.

2. Obwohl eine 2-norm. Schwefelsäure einen etwa ebenso grossen S_μ-Gehalt ergibt wie eine 2-norm. Salzsäure (6·5, bzw. 6·0%), steigt der

Gehalt bei der erstern lange nicht so rasch mit steigender Konzentration der Säure.

3. Vergleicht man den Einfluss von Lösungen, die bezüglich des $H^{\cdot}$-Ions isotonisch sind, so findet man bei der Schwefelsäure keine sehr regelmässigen Ergebnisse. Die Phosphorsäure gibt unerwartet beträchtliche Mengen S_{μ}, die etwa doppelt so gross sind, wie die mit Salzsäure erhaltenen. Bei weitem der grösste S_{μ}-Gehalt wird aber mit den höchsten Schwefelsäure- wie Salzsäurekonzentrationen erzielt, obwohl diese eine verhältnismässig kleine $H^{\cdot}$-Ionkonzentration haben.

V. Welche Bedingungen und welches Stadium des Fällungsprozesses ist für den Gehalt an S_{μ} verantwortlich?

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Versuche zeigen, dass unter konstanten Bedingungen ziemlich konstante Ergebnisse erzielt werden können; die nächste Aufgabe war festzustellen, welche von den genannten Bedingungen für den schliesslich gefundenen S_{μ}-Gehalt verantwortlich sind. Vor allem, ist für den S_{μ}-Gehalt die Konzentration der reagierenden Stoffe im Augenblick des Ausfällens entscheidend, oder die Einwirkung der als Endprodukt entstehenden Flüssigkeit auf den Schwefel, speziell während des Erhärtens? Diese Fragen wurden in der Weise zu beantworten versucht, dass man den Schwefel einige Augenblicke nach dem Fällen von der ursprünglichen Flüssigkeit trennte und an deren Stelle während des Erhärtens reines Wasser oder noch konzentriertere Salzsäure, als die zum Fällen benutzte, oder schliesslich Ammoniak setzte.

Ergebnis der Kontaktversuche. Wir brauchten hierfür Proben eines gefällten Schwefels, der längere Zeit flüssig zu bleiben bestrebt war, und fanden als bestgeeignetes Material einen Schwefel, den man durch Zusammengiessen von gleichen Volumen einer 2-norm. Thiosulfatlösung und einer 2- oder 3-norm. Salzsäure erhält. Gefällt wurde, wie es im Abschnitt II beschrieben ist, und die Flüssigkeit wurde dann sofort abgegossen. Die Säure, bzw. das Wasser oder der Ammoniak wurden dann rasch zum Schwefel gegeben und das Ganze kräftig verrührt. Zum Vergleich wurden unter ganz gleichen Versuchsbedingungen Experimente ausgeführt, in denen aber die ursprüngliche Flüssigkeit mit dem Schwefel in Berührung blieb.

Schwefel, der mit 2-norm. HCl gefällt war und zehn Tage mit reinem Wasser in Berührung blieb, gab 0·6% S_{μ}. Liess man denselben Schwefel zehn oder nur fünf Minuten in Berührung mit einer Ammoniaklösung und wusch ihn dann aus, so erhielt man 0·2, bzw. 0·3% S_{μ}.

Konzentration der HCl; ($Na_2S_2O_3$-Lösung 2-norm.)	Schwefel in Berührung mit					
	der ursprünglichen Lösung		6-norm. HCl		12-norm. HCl	
	Zeit	% S_μ	Zeit	% S_μ	Zeit	% S_μ
2-norm.	1 Tag	5·0	1 Tag	24·1	2·5 Stdn.	45·1
	10 Tage	6·0	1 „	36·2	2·5 „	47·8
					10 Tage	53·4
					10 „	65·6
3-norm.	10 „	11·8			10 „	51·7
	10 „	12·4				

Man wird bemerken, dass dort, wo der Schwefel mit der ursprünglichen Flüssigkeit in Berührung blieb, die Doppelversuche unter sich und auch sehr nahe mit den entsprechenden, bei 0° angestellten und im Abschnitt IV beschriebenen Versuchen übereinstimmen. Dass bei den Doppelversuchen, bei denen stärkere Säure mit dem Schwefel vermengt wurde, die Übereinstimmung keine gute ist, liegt daran, dass es nicht gelingt, das Mischen hinreichend gleichmässig vorzunehmen.

Jedesmal wenn Wasser oder eine Säure mit dem flüssigen Schwefel in Berührung blieb, wurde die Bildung einer beträchtlichen Menge H_2S beobachtet, ein Zeichen, wie reaktionsfähig diese weniger beständige Schwefelform ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich unmittelbar:

1. Die Berührung mit konzentrierter Salzsäure erhöht die Ausbeute an S_μ, und zwar sind die erzielten Mengen von derselben Grössenordnung, wie man sie erhält, wenn mit der konzentriertern Säure gleich gefällt wird (siehe Abschnitt IV).

2. Eine kurze Berührungszeit ist fast ebenso wirksam als eine längere.

3. Bei Anwesenheit von Ammoniaklösung kristallisiert der ölige Schwefel sofort und hält nur eine Spur S_μ zurück.

4. Berücksichtigt man noch frühere Versuche, so ergibt sich, dass der S_μ-Gehalt sowohl durch die Art und Konzentration der Fällungsmittel wie durch die Art und Konzentration der Stoffe bedingt ist, die mit dem Schwefel in Berührung bleiben.

Theorie der Schwefelfällung. Die vergrösserte Ausbeute an S_μ, die erreicht wird, wenn öliger Schwefel mit starker Salzsäure während des Erhärtens in Berührung steht, lässt sich auf zweierlei Weise erklären. Entweder enthält der ölige Schwefel ursprünglich mehr S_μ als die grösste Menge amorpher Schwefel beträgt, den man aus ihm gewinnen kann, und die Berührung mit der konzentrierten Säure muss dann die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung in S_λ stattfindet, verringern und so bewirken, dass mehr S_μ überlebt. Oder aber die

starke Säure vermehrt tatsächlich die Ausbeute an amorphem Schwefel dadurch, dass sie S_λ in S_μ verwandelt.

Diese letztere Annahme wird durch die Angabe Berthelots[1]) gestützt, dass löslicher Schwefel zum Teil unlöslich wird, wenn er mit sauren Flüssigkeiten in Berührung steht. Aber Smith und Holmes[2]) wiederholten Berthelots Versuche mit einer verbesserten Analysiermethode und konnten einen solchen Einfluss nicht finden. Es war aber nicht undenkbar, dass, während der verhältnismässig grobkörnige Schwefel, wie man ihn durch Pulvern erhält, unbeeinflusst bleibt, der überaus feinverteilte, gefällte Schwefel merklich verändert wird. Deshalb wurde löslicher, aus Sulfiden gefällter Schwefel nach dem Erhärten bis zu 30 Tage lang mit konzentrierter (13-norm.) Salzsäure und 6-norm. Schwefelsäure stehen gelassen. In keinem Falle aber wurde auch nur eine Spur von unlöslichem Schwefel durch diese Behandlung gebildet. Salpetersäure war ungeeignet, da sie diesen feinverteilten Schwefel zu rasch oxydiert. Wir glauben daher, dass löslicher Schwefel, wenn er einmal erhärtet ist, durch die genannten Stoffe auch nicht im geringsten Grade in unlöslichen Schwefel verwandelt wird.

Dass dieser erhärtete S_λ oder auch Tröpfchen des löslichen Schwefels vor dem Erhärten in dieser Weise verwandelt werden können, ist auch aus theoretischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Bei 20° ist im Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ der S_μ-Gehalt praktisch Null. Ein Katalysator (Kontaktstoff) könnte den Gehalt nur dem Gleichgewichtsgehalt näher bringen, er könnte nicht die S_μ-Menge vergrössern. Falls die Salzsäure tatsächlich eine Vermehrung der S_μ-Menge bewirkt, so müsste sie sich wie eine regelmässige Gleichgewichtskomponente des Systems verhalten. Jod verhält sich ja so und verschiebt das Gleichgewicht in geschmolzenem Schwefel, wie Smith und Carson[3]) gezeigt haben; diese Verschiebung ist aber bei niedrigen Temperaturen sehr gering. Hier haben wir es dagegen mit einer anscheinenden Erhöhung des S_μ-Gehalts von Null auf Werte oft über 50%, in einem Falle sogar bis auf 96% zu tun. Die andere Erklärungsweise, dass im frisch gefällten, flüssigen Schwefel viel S_μ enthalten ist, dass die Berührung mit der konzentrierten Salzsäure die Umwandlung in S_λ hemmt und so mehr S_μ überleben lässt, ist dagegen theoretisch viel einleuchtender und stimmt, wie sich zeigen lässt, mit den Tatsachen weit besser überein.

Die wahrscheinlichste Erklärung lässt sich folgendermassen dar-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, **442**.

[2]) Diese Zeitschr. **54**, 282 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. **57**, 692 (1907). Siehe auch die vorangehende Abhandlung.

stellen: Im Einklang mit dem Grundsatze der Umwandlungsstufen ist der Schwefel im Augenblick des Freiwerdens in der unbeständigsten Form vorhanden, also als S_μ. In reinem Wasser oder in einer alkalischen Lösung durchschreiten die Tröpfchen (oder nach dem Zusammenfliessen der Tröpfchen: die Flüssigkeit) nacheinander die Stufen: flüssiger S_λ, fester monokliner, fester rhombischer Schwefel:

$$S_\mu \text{(liqu.)} \rightarrow S_\lambda \text{(liqu.)} \rightarrow S_{\text{monokl.}} \rightarrow S_{\text{rh.}}.$$

Ist ein verzögernder Katalysator, wie Salzsäure, im Überschuss anwesend, oder wird er rasch mit dem S_μ vermengt, so wird die Umwandlung in S_λ gehemmt, und viel S_μ erhärtet zu amorphem Schwefel (unterkühlter S_μ). Die Tatsache, dass selbst bei äquivalenten Mengen von Thiosulfat und Salzsäure etwa 5% S_μ überleben, während mit Natriumpolysulfid und derselben Säure oder Natriumthiosulfat und Essigsäure in äquivalenten Mengen kein S_μ erhalten wird, scheint darauf hinzudeuten, dass die Art der Reaktion auf das Endprodukt von Einfluss ist, wenn auch von untergeordnetem Einfluss.

Dass in geschmolzenem Schwefel die Umwandlungsgeschwindigkeit von S_μ in S_λ durch Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefeldioxyd merklich verringert werden kann, und so S_μ in amorpher Form erhalten bleibt, haben Smith und Holmes[1]) gezeigt. Umgekehrt wirkt Ammoniak beschleunigend, wie die gleichen Beobachter fanden. Smith und Carson[2]) haben diese Einflüsse eingehender untersucht. Es ist daher durchaus berechtigt, das Überleben des S_μ und die Bildung von amorphem Schwefel beim Fällen demselben Grunde zuzuschreiben, der nachweislich beim Abschrecken von stark erhitztem, geschmolzenem Schwefel wirksam ist. Die Annahme, dass der gefällte Schwefel zuerst ausschliesslich aus S_μ besteht, wird einmal durch die Theorie gestützt, dann aber durch die Tatsache, dass in einem Versuch (Abschnitt I, 4) bis zu 96% wirklich als amorpher Schwefel isoliert wurden. Die Kontaktwirkung von verschiedenen Konzentrationen der Salzsäure (oder des Jods im Abschnitt III) bestimmen, wie stark die Umwandlung in S_λ verzögert wird, und wieviel löslicher, rhombischer und unlöslicher, erhärteter S_μ im Endprodukt enthalten sind. Dass zwischen S_λ und festem $S_{\text{rh.}}$ monokliner Schwefel (oder eine andere unbeständige, kristallinische Form) gebildet wird, wie oben angedeutet wurde, wird durch die im Abschnitt I, 3 beschriebenen Versuche unter dem Polarisationsmikroskop gestützt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 271—276 (1906).

[2]) Diese Zeitschr. **57**, 688 (1907).

Ergänzende Versuche. Wir dachten, eine Bestätigung der oben entwickelten Anschauung vielleicht in der Weise zu erzielen, dass wir frisch gefällten, öligen Schwefel mit flüssiger Luft abschreckten. Zwei Proben wurden $2^1/_2$ Stunde in flüssige Luft getaucht. Sie wurden sofort ganz hart. Die eine Probe wurde unter flüssiger Luft in dieser Zeit mehrfach in einem Mörser verrieben. Nach dem Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur kehrten aber beide Proben in den öligen Zustand zurück und gaben dann, da sie jetzt säurefrei waren, fast reinen löslichen Schwefel (S_μ-Gehalt 0·3, bzw. 1·8%). Anscheinend lässt sich also das Erhärten, das den Übergang von flüssigem S_μ in amorphen Schwefel kennzeichnet, nicht durch Abkühlen beschleunigen, und ein Beweis, dass das Öl ausschliesslich aus S_μ besteht, lässt sich demnach in dieser Weise nicht führen.

Noch eine andere interessante Frage forderte Beantwortung. Bei einer Probe, die eine mittlere Ausbeute an amorphem Schwefel gab, liess sich fragen: Besteht die Erscheinung bei der Umwandlung des S_μ in S_λ einerseits, in erhärteten, amorphen Schwefel anderseits, darin, dass einige Tröpfchen von S_μ sich als Ganze in S_λ verwandeln, andere als Ganze in amorphen Schwefel, oder erhärtet jedes Tröpfchen zu einem Gemisch von einem bestimmten Gehalt beider. Wir versuchten, die im Abschnitt I, 3 beschriebenen Experimente mit dem Polarisationsmikroskop in der Weise zu wiederholen, dass wir statt einer Probe, die nur löslichen Schwefel gab, eine solche benutzten, von der eine beträchtliche Menge amorphen Schwefels zu erwarten war. Auch bei diesen Versuchen war Prof. Iddings, wie wir dankbar erwähnen möchten, unser Mitarbeiter. Die Tröpfchen wurden gleich nach der Fällung und dann wieder nach zehntägigem Stehen untersucht, um festzustellen, ob jedes Teilchen etwas amorphen Schwefel enthielt, oder ob die einen gänzlich aus der einen, die andern aus der andern Form beständen. Auch wurde die erhärtete Substanz unter dem Mikroskop mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um zu erfahren, ob einige Teilchen völlig löslich, andere völlig unlöslich seien, oder ob alle etwas angegriffen wurden. Unglücklicherweise sind die Tröpfchen, die man unter Bedingungen erhält, welche zu amorphem Schwefel führen, so klein, dass keine entscheidenden Ergebnisse mit Apparaten erreicht werden konnten, die zum völlig deutlichen Beobachten der oben beschriebenen Erscheinungen durchaus zureichten.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die von Berthelot und Cloez aufgestellten Regeln stellen die Tatsachen insofern nicht richtig dar, als Polysulfid mit wirksamen Säuren in konzentrierter Lösung S_μ entstehen lassen, in verdünnter Lösung aber nicht.

2. Der gefällte, sogenannte „lösliche" oder „weiche, amorphe Schwefel" ist kein S_μ, sondern rhombischer Schwefel.

3. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um Schwefel auszufällen, derart, dass Konzentration und Temperatur während des Fällens konstant bleiben; diese Methode gab konstante Resultate.

4. Es wurde quantitativ der S_μ-Gehalt untersucht, wenn Jod und Brom auf Sulfide oder Polysulfide einwirken.

5. Ebenso wurde quantitativ der S_μ-Gehalt festgestellt, wenn Säuren, wie Essig-, Phosphor-, Schwefel- und Salzsäure mit Natriumthiosulfat reagieren.

6. Essigsäure und Thiosulfat geben kein S_μ; bei den andern Säuren steigt der S_μ-Gehalt immer proportional der Konzentration der Gesamtsäure, die im Gemisch im Augenblick der Fällung vorhanden ist.

7. Die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration scheint auch den S_μ-Gehalt mit zu bestimmen, aber sie ist offenbar nur einer unter vielen Faktoren, die bisher noch nicht untersucht worden sind.

8. Es wurde gezeigt, dass für den Gehalt an ausgefälltem, amorphem Schwefel zum Teil die Art der reagierenden Stoffe verantwortlich ist, dass aber der Kontakteinfluss der ganzen Flüssigkeit, in der der in Freiheit gesetzte Schwefel suspendiert ist, von noch viel grösserer Bedeutung ist. Es wird der Schluss gezogen, dass der eben freigemachte Schwefel anfangs ausschliesslich aus S_μ besteht, und dass die Umwandlung in S_λ während des Erhärtens durch die Berührung mit Säuren oder Halogen in der Flüssigkeit verzögert wird; verschiedene Konzentrationen der Kontaktstoffe bewirken, dass verschiedene S_μ-Mengen nicht umgewandelt werden und so schliesslich als amorpher Schwefel übrig bleiben.

Vergleich von Säuren und Pseudosäuren in Pyridinlösung.

Von

A. Hantzsch und Kenneth S. Caldwell.

Durch die vorliegende Arbeit sollte ermittelt werden, ob sich Säuren und Pseudosäuren durch ihr Verhalten in solchen Lösungsmitteln charakteristisch unterscheiden, in denen sie partiell oder total als Salze gelöst enthalten sind.

Als ein solches Lösungsmittel würde in erster Linie flüssiges Ammoniak in Betracht kommen, zumal darin zahlreiche Stoffe bereits untersucht worden sind und zum Teil unerwartete Resultate ergeben haben[1]. Dennoch wurde, um bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten zu können, von einem Vergleich von echten Säuren und Pseudosäuren in diesem Medium vorläufig abgesehen. Die Versuche, an die Stelle des Ammoniaks ein gesättigtes Amin, und zwar Piperidin zu setzen, waren wenig erfolgreich, da die Leitfähigkeit der meisten Stoffe in diesem Medium äusserst gering ist. Um so geeigneter erwies sich das ungesättigte Pyridin, dessen Verhalten als Lösungsmittel bisher nur bei einigen Salzen studiert worden ist.

Nach den folgenden Versuchen zeigen echte Säuren und Pseudosäuren in der Tat in Pyridinlösung fast durchweg erhebliche Unterschiede.

Experimentelles.

Die Leitfähigkeiten in Pyridinlösung wurden in üblicher Weise in einem Gefäss mit blanken Elektroden bestimmt, das durch einen Glasstöpsel verschlossen wurde, um trotz der Hygroskopizität und Flüchtigkeit des Pyridins, namentlich auch bei hoher Temperatur, exakt messen zu können. Die Kapazität des Gefässes wurde wiederholt durch eine verdünnte Essigsäurelösung mit der eines Gefässes von normaler Form und bekannter Kapazität verglichen. Um die meist geringen Leitfähigkeiten in Pyridin scharf genug bestimmen zu können, wurde die Ge-

[1] Franklin u. Kraus, Americ. chem. Journ. **23**, 277 (1900); Americ. chem. Soc. **27**, 196 (1901).

nauigkeit in bekannter Weise verzehnfacht; durch Einschalten eines parallelen Drahtes wurde der Widerstand des Brückendrahtes genau 10 Ohm gemacht und 90 Ohm vorgeschaltet. Reines Pyridin wurde zuerst aus dem reinsten Handelspräparat, später aber auch mit gleichem Erfolge aus dem billigern Pyridin I von Kahlbaum durch mehrstündiges Kochen über pulverisiertem Kali und nachheriges Destillieren von der spez. Leitfähigkeit $0{\cdot}68 \,.\, 10^{-7}$ erhalten. Mit Natrium darf die Base nicht entwässert werden, da sie alsdann stets zum Teil in Piperidin übergeht. Die zu untersuchenden Stoffe wurden nach sorgfältiger Reinigung über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bisweilen wurden auch die Leitfähigkeiten in einem Gemisch von Pyridin mit dem gleichen Volumen Wasser untersucht, was durch „Pyridin 50°/₀ig" bezeichnet wird. Die Temperatur betrug, wenn nichts besonderes angegeben, stets 25°. Die Leitfähigkeiten sind überall auf reziproke Ohm bezogen.

I. Konstitutiv unveränderliche Säuren.

a. Stärkste anorganische Säuren und Sulfonsäuren.

Diese Säuren sind natürlich, gleich allen andern starken Säuren, in Pyridinlösung als Pyridinsalze vorhanden und wurden deshalb auch der Bequemlichkeit halber meist in Form dieser festen Salze abgewogen und gelöst. Dennoch ist hier wie bei den später folgenden schwachen Säuren wegen der Bequemlichkeit des Vergleichs in den Tabellen stets die Säure und nicht das Pyridinsalz angeführt.

Pyridoniumchlorid und -bromid sind zerfliesslich; sie wurden aus Alkohol umkristallisiert, mit reinem Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das nicht zerfliessliche Jodid wurde vorher durch Auswaschen mit Äther von etwas freiem Jod befreit. Pyridoniumnitrat ist nicht zerfliesslich und lässt sich auf 100° erhitzen, ohne an Gewicht merklich zu verlieren. Dagegen ist Pyridoniumsulfat sehr zerfliesslich und wurde deshalb nicht untersucht. Azobenzol-*p*-sulfosäure, die mit 3-Mol. Wasser kristallisiert, wurde bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz entwässert, und dann ihre Reinheit durch Titration mit Kaliumjodid und Kaliumjodat festgestellt.

	Pyridin 100°/₀ig		50°/₀ig
	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
Chlorwasserstoffsäure	1·16	1·42	62·9
Bromwasserstoffsäure	7·12	8·42	61·1
Jodwasserstoffsäure	27·4	31·2	51·0
Salpetersäure	8·38	10·2	62·2
Azobenzol-*p*-sulfosäure	8·68	10·5	36·2

b. Organische Säuren

brauchten wegen ihres sehr gleichmässigen Verhaltens und ihrer meist sehr geringen Leitfähigkeit nur in einigen Repräsentanten untersucht zu werden; wegen ihrer geringen Löslichkeit konnte die Leitfähigkeit in grössern Konzentrationen nicht bestimmt werden. Untersucht wurden, nach steigender Leitfähigkeit angeordnet, die folgenden Säuren:

	Pyridin 100 %ig		50 %ig	Affinitätskonstante
	μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}	in Wasser
Phenylessigsäure	0·014	0·018	33·1	0·005
Zimtsäure	0·015	0·027	34·1	0·004
Benzoesäure	0·022	0·028	37·0	0·006
o-Nitrobenzoesäure	0·075	—	37·3	0·616
$^1/_2$ Oxalsäure	0·219	—	μ_{67} 40·8	ca. 10

Die Chloressigsäuren geben keine konstanten Werte, jedenfalls weil sie mit Pyridin langsam reagieren. Gefunden wurde für:

Monochloressigsäure nach 10 Minuten $\mu_{32} = 0·38$
„ 3 Stunden „ $= 0·66$
„ 24 „ „ $= 0·80$

Die Leitfähigkeit nimmt zweifellos durch die Bildung von Salzsäure und Pyridinbetain[1]) langsam zu und ist deshalb nicht genau zu bestimmen. Trichloressigsäure ergab kurz nach der Auflösung $\mu_{32} = 1·12$, leitet also sicher noch besser als Oxalsäure. Dieser Wert nahm aber so schnell ab, dass er nach einigen Stunden auf 0·036 gesunken war. Die meisten Phenole besitzen eine so geringe Leitfähigkeit, dass nur die der relativ starken Halogenphenole scharf bestimmt werden konnte. Gefunden wurde für:

Trichlorphenol $\mu_{32} = 0·022$; $\mu_{64} = 0·035$.

II. Konstitutiv veränderliche Säuren und Pseudosäuren.

1. Nitroverbindungen.

A. Nitrokohlenwasserstoffe.

Nitromethan lässt in beliebigen Mengen die Leitfähigkeit des Pyridins praktisch unveränderlich, ist also auch unverändert, d. i. nicht als Aci-Nitrokörper in Lösung.

Phenyldinitromethan, das als fester und leicht rein zu erhaltender Repräsentant der Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CH(NO_2)_2$ untersucht wurde, löst sich, obgleich farblos, in Pyridin zu einer intensiv gelben Flüssigkeit. Oft wiederholte Bestimmungen ergaben als Mittel der nicht sehr gut übereinstimmenden Werte μ_{32} = ca. 4. Auffallend

[1]) Simon u. Dubreuil, Compt. rend. **132**, 418 (1901).

war das regelmässige Wachstum der Leitfähigkeit, die erst nach einigen Tagen bei einem fast doppelt so grossen Endwerte konstant blieb. Dieses Phänomen, das zudem von einer dunklern Färbung der Flüssigkeit begleitet wurde, ist von Waldemar Fischer aufgeklärt worden. Phenyldinitromethan bildet in Pyridinlösung merkwürdigerweise langsam, aber schliesslich vollständig 1 Mol. Pyridoniumnitrat; die beobachtete Endleitfähigkeit stimmt mit der dieses Salzes hinreichend überein. Ausserdem liess sich das Nitrat beim Abdunsten im Vakuum leicht isolieren und identifizieren.

Nitroform wurde als gut kristallisierendes Pyridinsalz eingetragen. Die Leitfähigkeit ist ausserordentlich gross:

$$\mu_{32} = 33{\cdot}0 \qquad \mu_{64} = 37{\cdot}1.$$

Polynitrobenzole. Dinitrobenzole leiten in Pyridin nicht. Trinitrobenzol gibt eine rotbraune Pyridinlösung von sehr geringer Leitfähigkeit:

$$\mu_{32} = 0{\cdot}015,$$

Trinitrotoluol eine violette Lösung von etwas grösserer Leitfähigkeit:

$$\mu_{32} = 0{\cdot}068.$$

Doch sind alle diese Werte gering im Vergleich zu den sehr grossen Werten, die Franklin und Kraus[1]) in flüssigem Ammoniak gefunden haben; nämlich für Trinitrotoluol $\mu_{158} = 164{\cdot}4$ und sogar für *m*-Dinitrobenzol $\mu_{354} = 131{\cdot}6$ Der Unterschied beruht zweifellos im wesentlichen auf der grössern Stärke oder dissociierenden Kraft des Ammoniaks, die sich hier nur in anderer Form als gegenüber Wasser äussert.

B. Nitrophenole.

Mit Ausnahme des Metanitrophenols, dessen Pyridinlösung farblos erscheint und erst durch Zusatz von Wasser gelb wird, bilden alle übrigen Nitrophenole gelbe Lösungen, deren Leitfähigkeit, genau wie die der wässerigen Lösungen, mit der Zahl der Nitrogruppen stark zunimmt.

	In reinem Pyridin	In 50%igem Pyridin
Metanitrophenol	$\mu_{32} = 0{\cdot}022$	$\mu_{128} = 2{\cdot}46$
Orthonitrophenol	$\mu_{32} = 0{\cdot}054$	$\mu_{128} = 10{\cdot}1$
Paranitrophenol	$\mu_{33} = 0{\cdot}157$	$\mu_{132} = 16{\cdot}8$
2·4-Dinitrophenol	$\mu_{33} = 3{\cdot}17$	—
	$\mu_{66} = 3{\cdot}74$	$\mu_{132} = 37{\cdot}0$
Trinitrophenol	$\mu_{32} = 18{\cdot}8$	—
	$\mu_{64} = 22{\cdot}3$	—

[1]) Americ. chem. Journ. **23**, 277—313 (1900).

Mononitrophenole leiten also in Pyridin zwar merklich, sind aber doch, namentlich im Vergleich zu ihrer Lösung in Ammoniak (woselbst z. B. für Orthonitrophenol gefunden wurde $\mu_{366} = 82{\cdot}8$) schlechte Leiter. Trinitrophenol steht trotz seiner sehr grossen Leitfähigkeit doch noch etwas hinter dem Trinitromethan zurück.

C. Nitramine.

Methylnitramin, eine sehr schwache Säure ($K = 0{\cdot}000072$) ergab:

$\mu_{32} = 0{\cdot}024$ in 50% *Py*: $\mu_{132} = 30{\cdot}7$.

Nitrourethan, eine starke Säure in wässeriger Lösung ($K = 0{\cdot}053$) gab auch viel besser leitende Pyridinlösungen:

$\mu_{31} = 1{\cdot}48$ $\mu_{62} = 1{\cdot}99$ in 50% *Py*: $\mu_{124} = 47{\cdot}1$.

Hexanitrodiphenylamin, aus Eisessig umkrystallisiert, bildet eine dunkelrote Pyridinlösung von so hoher Leitfähigkeit, dass sie die aller andern Stoffe übertrifft:

$\mu_{32} = 42{\cdot}8$ $\mu_{64} = 46{\cdot}3$.

2. Oximidoverbindungen.

a. Oximidocarbonsäureäther. Von denselben wurde nur untersucht Oximidocyanessigester, $CN.CNOH.COOC_2H_5$, da nur dieser durch die abnorm grosse Molekularrefraktion des Natriumsalzes[1]) als Pseudosäure nachgewiesen worden ist. Die farblose, erst durch Wasser grüngelb werdende Pyridinlösung ergab:

$\mu_{32} = 0{\cdot}379$ $\mu_{64} = 0{\cdot}57$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 42{\cdot}8$.

b. Oximidoketone und Chinonoxime.

Violursäure konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Pyridin nicht untersucht werden; nur in piperidinhaltigem Pyridin gibt sie eine blaue Lösung, aus der sich unter Umständen auch das blaue Piperidinsalz abscheidet. Dafür liess sich untersuchen:

Dimethylviolursäure; bildet eine nur bei grösserer Konzentration gelblich erscheinende Pyridinlösung, die erst durch Zusatz von Wasser violett wird.

$\mu_{32} = 0{\cdot}15$ $\mu_{64} = 0{\cdot}26$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 34{\cdot}0$.

Phenylmethylisonitrosopyrazolon bildet eine organgegelbe Lösung:

$\mu_{32} = 0{\cdot}12$ $\mu_{64} = 0{\cdot}21$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 34{\cdot}9$.

p-Chinonoxim, sorgfältig gereinigt, löst sich leicht mit grüner Farbe:

$\mu_{32} = 0{\cdot}11$ $\mu_{64} = 0{\cdot}15$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 31{\cdot}3$.

---

[1]) Muller, Bull. Soc. chim. **27**, 1020 (1902).

o-Chinondioxim vom Schmelzp. 142°, löst sich ohne Farbenveränderung, also gelb in Pyridin; die Leitfähigkeit ist erheblich geringer:

$\mu_{32} = 0.019$ in 50% *Py*: $\mu_{64} = 8.0$

c. Nitrolsäuren.

Äthylnitrolsäure gibt eine farblose Pyridinlösung von noch etwas geringerer Leitfähigkeit:

$\mu_{32} = 0.0122$ in 50% *Py*: $\mu_{64} = 4.8$.

3. Substanzen mit der Gruppe *CO.NH*.

Von denselben bilden diejenigen, die in wässeriger Lösung starke Säuren sind, auch gut leitende Pyridinlösungen; nämlich:

Benzoylcyanamid, $C_6H_5.CO.NH.CN$, nach dem Verfahren von Hantzsch und Dallfus[1]) rein vom Schmelzp. 143° erhalten:

$\mu_{32} = 4.2$ $\mu_{64} = 5.2$,

Saccharin:

$\mu_{32} = 5.3$ $\mu_{64} = 6.7$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 44.4$.

Die folgenden, in Wasser nur schwach sauren oder bereits neutralen Stoffe leiten auch in Pyridinlösung viel schlechter:

Cyanursäure	$\mu_{32} = 0.020$	$\mu_{64} = 0.040$
Isatin	$\mu_{32} = 0.018$	$\mu_{64} = 0.024$
Benzylurethan	$\mu_{32} = 0.017$	—

Indoxylsäureester und Diäthylbarbitursäure (Veronal) leiten nur minimal; Barbitursäure konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in Pyridin nicht untersucht werden.

4. Verwandte stickstoffhaltige Stoffe.

Aminotetrazol, bei 100° entwässert, leitet verhältnismässig gut;

$\mu_{32} = 0.149$ $\mu_{64} = 0.176$ in 50% *Py*: $\mu_{128} = 32.0$.

Phenyloxytriazolcarbonsäureester, bemerkenswert durch die von Dimroth isolierten zwei isomeren Formen von relativ grosser Stabilität, zeigt in Pyridinlösung im wesentlichen das zu erwartende Verhalten.

a. Der farblose, in Wasser stark saure Enolester gibt eine farblose, gut leitende und unveränderliche Pyridinlösung:

$\mu_{32} = 1.03$ $\mu_{64} = 1.22$.

b. Der gelbliche indifferente Ketoester gibt eine gelbliche Lösung von anfangs sehr geringer Leitfähigkeit, die aber mit der Zeit heller und gleichzeitig stärker leitend wird, d. i. sich langsam zu der des sauren Enolesters isomerisiert.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 255 (1902).

Zeit	5 Min.	30 Min.	1 Stunde	$7^1/_4$ Stunden	22 Stunden	14 Tage
μ_{32}	0·039	0·071	0·090	0·216	0·326	0·747

Auch nach dieser langen Zeit nahm die Leitfähigkeit noch zu.

5. Isomerisierbare Ketone, bzw. Enole,
$CO.CH.CO$ oder $C(OH):C.CO$.

Dibenzoylaceton liefert sowohl als Enol, wie als Keton in Pyridinlösung dieselben, ziemlich geringen Werte. Zweifellos ist das Keton hierbei momentan isomerisiert worden.

a. Enol $\mu_{32} = 0{\cdot}037$ $\mu_{64} = 0{\cdot}063$

b. Keton $\mu_{32} = 0{\cdot}037$

Dimethylhydroresorcin, das in Wasser eine viel stärkere Säure ist ($K = 0{\cdot}0007$), gibt in Pyridin nur wenig höhere Werte:

$\mu_{32} = 0{\cdot}045$ $\mu_{64} = 0{\cdot}069$ in 50% Py: $\mu_{128} = 32{\cdot}1$.

Dioxychinondicarbonsäureester bildet eine rote Pyridinlösung, die, auf ein Mol. der zweibasischen Verbindung bezogen, relativ sehr gut, nämlich etwa zehnmal besser als Oxalsäure leitet:

$\mu_{43} = 2{\cdot}4$ $\mu_{86} = 3{\cdot}1$.

6. Oxyazobenzole.

Paraoxyazobenzol, ohne Farbveränderung löslich, leitet ziemlich wenig:

$\mu_{32} = 0{\cdot}017$ $\mu_{64} = 0{\cdot}022$

Tribrombenzolazophenol, $Br_3C_6H_2.N:N.C_6H_4OH$, das also am Benzolrest und nicht am Phenolrest bromiert ist, verhält sich ebenso:

$\mu_{32} = 0{\cdot}017$.

Benzolazodibromphenol, $C_6H_5.N:N.C_6H_2Br_2OH$, leitet dagegen zehnmal so gut; auch viel besser als Trichlorphenol[1]):

$\mu_{32} = 0{\cdot}164$ $\mu_{64} = 0{\cdot}240$.

Molekulargewichtsbestimmungen in Pyridinlösung sind von einigen der hier untersuchten Stoffe nach der Siedemethode bereits bestimmt. So geben die kaum leitenden organischen Säuren

[1]) An dieser Stelle seien auch einige von Herrn Dipl.-Ing. Waldemar Fischer ausgeführte Messungen der molekularen Leitfähigkeiten einiger Säuren und Pseudosäuren in absolutem Alkohol angegeben, welche z. T. von den Bestimmungen von E. Voegelen (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1001 [1902]) abweichen. Die von letzterm für einige Pseudosäuren gefundenen Werte sind zweifellos zu hoch, da, wie Herr W. Fischer fand, die Leitfähigkeit dieser Stoffe in Alkohol schon durch Spuren von Wasser stark steigt. Der absolute Alkohol hatte die spezifische Leitfähigkeit $K = 1{\cdot}5—2{\cdot}0.10^{-7}$; die Messungen der molekularen Leit-

hiernach auch normale Molekulargewichte[1]). Andererseits erwiesen sich nach folgendem die best leitenden Stoffe, z. B. Trinitrophenol und Hexanitrodiphenylamin, auch in siedendem Pyridin noch erheblich dissociiert, also in Form von Salzen vorhanden. Angewandt wurde der Apparat von Beckmann mit verlängertem Thermometerrohr und Luftmantel[2]), wodurch der Pyridindampf gar nicht mit dem Kork in Berührung kam.

Trinitrophenol-Pyridin, Molgew. = 308.

	g Pyridinsalz in 100 g *Py*	Δ	Molgew. gef.	$i = \frac{\text{ber. Molgew.}}{\text{gef. Molgew.}}$
	5·44	0·640°	230	1·34
	7·77	0·935°	225	1·36
	10·11	1·245°	220	1·40
	Hexanitrodiphenylamin-Pyridin, Molgew. = 518.			
1.	2·76	0·210°	356	1·45
	4·56	0·480°	324	1·56
2.	2·80	0·209°	363	1·43
	5·38	0·474°	307	1·69
	7·55	0·714°	286	1·81

Dass die ermittelten Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration abnehmen, steht mit Beobachtungen von Walden und Centnerszwer[3]) über das Verhalten von Elektrolyten in andern Lösungsmitteln in Übereinstimmung.

Da der Molekularzustand eines in Pyridin gelösten Stoffes zweifellos mit der Temperatur stark variiert, wie denn z. B. Silbernitrat in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur stark dissociiert ist und doch beim Siedepunkt des Lösungsmittels das normale Molekulargewicht besitzt[4]), wurde auch versucht, nach der kryoskopischen Methode, also bei dem sehr tiefen Schmelzpunkt des Pyridins, Molekulargewichte zu bestimmen.

---

fähigkeiten gelten für 25° und μ_{64}.

	W. Fischer	*Voegelen*		*W. Fischer*	*Voegelen*
Benzoesäure	0·08	0·0	Methylnitramin	0·064	0·20
Essigsäure	0·05	—	Nitrourethan	0·074	0·42
Bernsteinsäure	0·07	0·09	Violursäure	0·036	0·23
Trichloressigsäure	0·86	—	Pikrinsäure	8·16	—

Auffällig bleibt danach nur die sehr grosse Leitfähigkeit der Pikrinsäure in absolutem Alkohol.

[1]) Innes, Journ. chem. Soc. 1901, 261.

[2]) E. Beckmann, Diese Zeitschr. 21, 245 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. 45, 321 (1903).

[4]) Vergl. A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 1 (1897); Speranski und Goldberg, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 797 (1900); Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 55, 321 (1906).

Doch gelang dies wegen der Schwerlöslichkeit der untersuchten Stoffe bei dieser niedrigen Temperatur nicht.

Diskussion.

I. Konstitutiv unveränderliche Säuren.

Die stärksten anorganischen Säuren und die Sulfonsäuren, deren Affinitätskonstante also so gross ist, dass sie nicht mehr durch Leitfähigkeit bestimmt werden kann, leiten auch in Pyridin (als Pyridoniumsalze) verhältnismässig gut, zeigen aber doch erhebliche Unterschiede der Leitfähigkeit. Die drei Pyridoniumhaloide ordnen sich in Pyridin in derselben Reihenfolge an, wie die Alkalihaloide in Pyridin[1]), in Methylalkohol[2]) und in Schwefeldioxyd[3]); Pyridoniumchlorid leitet also wenig, das Bromid gut, das Jodid ausgezeichnet. Bemerkenswert ist nur, dass diese Differenzen in Pyridinlösung weit grösser sind als in irgend einem andern Medium. Salpetersäure und die Sulfonsäuren zeigen in Pyridin, ähnlich dem Bromwasserstoff, eine mittlere Leitfähigkeit.

Die konstitutiv unveränderlichen organischen Säuren leiten viel schlechter; die stärksten wie Oxalsäure schon wenig, alle untersuchten Monocarbonsäuren und Halogenphenole minimal.

II. Konstitutiv veränderliche Säuren und Pseudosäuren.

1. Nitroverbindungen.

a. Nitrokohlenwasserstoffe. Von den Mononitroparaffinen leitet Nitromethan, das schon in Wasser nur minimal dissociiert ist, in Pyridin gar nicht. Da es aber in flüssigem Ammoniak gut leitet, so ist die Indifferenz in Pyridin jedenfalls durch die viel geringere dissociierende Kraft des letztern Mediums bedingt, wie denn auch aus demselben Grunde Polynitrobenzole in flüssigem Ammoniak sehr gut, aber in Pyridin nur sehr schlecht leiten. Das als Repräsentant der Dinitroparaffine untersuchte Phenyldinitromethan, $C_6H_5.CH.(NO_2)_2$, leitet in Pyridin etwa 200 mal so gut wie Benzoesäure und sogar noch 20mal so gut wie Oxalsäure und zeigt danach, obgleich seine Leitfähigkeit in Wasser wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht bestimmt worden ist, doch sicher eine ganz abnorm hohe Leitfähigkeit in Pyridin. Dasselbe gilt für Trinitromethan; denn Nitroform leitet in Wasser nur etwas besser, in Pyridin aber etwa 15mal so gut wie Oxalsäure.

---

[1]) Laszynski und Gorski, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 290 (1897).

[2]) Carrara, Jahrb. f. Elektrochem. 3, 12 (1897).

[3]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 513 (1902).

b. Nitrophenole, die bekanntlich als solche farblos, und deren farbige Salze isomerisierte Aci-Nitrophenolderivate $Ar\langle{}^{O}_{NO_2Me}$ sind[1]), erweisen sich auch durch ihre relativ hohe Leitfähigkeit in Pyridinlösung als Pseudosäuren.

Trinitrophenol leitet in Pyridin etwa 85 mal so gut wie Oxalsäure, der es in wässeriger Lösung an Stärke nahe steht.

2·4-Dinitrophenol, obgleich in Pyridin wie auch in Wasser erheblich weniger dissociiert, leitet doch in Pyridin immer noch weit besser als sämtliche Carbonsäuren einschliesslich der Oxalsäure; also z. B. etwa 45 mal so gut wie *o*-Nitrobenzoesäure, obgleich letztere in Wasser etwa 80 mal so stark ist.

Mononitrophenole leiten zwar nur wenig; immerhin aber sind die *o*- und *p*-Verbindungen noch bessere Elektrolyte als die sämtlichen Monocarbonsäuren; denn selbst das schwächere *o*-Nitrophenol leitet in Pyridin etwa so gut wie *o*-Nitrobenzoesäure, die in Wasser etwa 100000 mal so stark ist. Und sogar Metanitrophenol, bei dem die Neigung zur Bildung der farbigen chinoiden Form, wie überhaupt bei Metaderivaten, sehr viel geringer ist, leitet immer noch so gut wie Benzoesäure, die in Wasser rund 10000 mal so stark ist.

c. Nitramine.

Methylnitramin, das schwächste Nitramin, leitet zwar in Pyridin sehr wenig, aber doch immer noch mehr als Benzoesäure; was deshalb eine relativ gute Leitfähigkeit bedeutet, weil es in wässeriger Lösung etwa 100 mal so schwach wie Benzoesäure ist.

Nitrourethan, eines der stärksten Nitramine, und in Wasser etwa von der Stärke der Benzoesäure, leitet in Pyridin etwa 70 mal so gut wie diese.

Hexanitrodiphenylamin, das freilich kein echtes Nitramin ist und auch auf seine Stärke in wässeriger Lösung wegen seiner minimalen Löslichkeit nicht untersucht werden kann, zeigt aber schon dadurch das Verhalten einer Pseudosäure in Pyridin, dass die Leitfähigkeit dieser dunkelroten Lösung grösser ist, als die aller untersuchten Stoffe, einschliesslich der stärksten Säuren.

2. Oximidoverbindungen.

Chinonoxim; die grüne Pyridinlösung leitet etwa fünfmal so gut wie die der Benzoesäure, obgleich letztere in Wasser etwa 200 mal so stark wie Chinonoxim ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1073 (1906) und **40**, 332 (1907).

Phenylmethylisonitrosopyrazolon, an sich und in Pyridinlösung orangegelb, leitet in Pyridin sechsmal so stark wie Benzoesäure, ist aber in Wasser 30 mal so schwach.

Einige Oximidoverbindungen, die sich in Wasser schwach farbig lösen und farbige Ionen bilden, geben fast farblose Pyridinlösungen, sind aber auch dann durch deren erhebliche Leitfähigkeit als Pseudosäuren gekennzeichnet. Hierher gehören:

Oximidocyanessigester, der in Wasser 13 mal so schwach wie Benzoesäure ist, aber in Pyridin 15 mal so gut leitet, und Dimethylviolursäure, die in Pyridin siebenmal so gut leitet.

Selbst die folgenden, sehr schwach sauren Oxime leiten in Pyridin immer noch etwa so gut wie Monocarbonsäuren:

Orthobenzochinondioxim, $C_6H_4(NOH)_2$; ist in Wasser etwa 100 mal so schwach wie Essigsäure, leitet aber in Pyridin nur etwas weniger gut wie die mehr als 30 mal so starke Benzoesäure.

Äthylnitrolsäure; in Wasser dem Phenol vergleichbar, leitet trotz seiner minimalen Stärke in Pyridin auch immer noch etwa so gut wie eine Carbonsäure, z. B. Phenylessigsäure, die in Wasser mindestens 4000 mal so stark ist.

3. Substanzen mit der Gruppe $CO.NH$.

Saccharin leitet in Pyridin 70 mal so gut wie Orthonitrobenzoesäure und 25 mal so gut wie Oxalsäure, obgleich es in Wasser zweimal so schwach wie erstere und etwa 20 mal so schwach wie letztere ist.

Benzoylcyanamid leitet in Pyridin 20 mal so stark wie Oxalsäure, ist aber in Wasser 40 mal so schwach.

Cyanursäure leitet in Pyridin zwar kaum stärker als Benzoesäure, ist aber in Wasser etwa 150 mal so schwach.

Isatin, Benzylurethan, Indoxylsäureester und Diäthylbarbitursäure leiten in Pyridin wie in Wasser so minimal, dass sie in beiden Medien überhaupt nicht verglichen werden können.

4. Aminotetrazol zeigt auch das Verhalten einer Pseudosäure; es ist in Wasser etwa 100 mal so schwach wie Benzoesäure und leitet dennoch in Pyridin siebenmal so gut.

5. Diketone mit der Gruppe $CO.CH_2.CO$.

Dibenzoylaceton, auch als Enol in Wasser eine äusserst schwache Säure, leitet in Pyridin immer noch erheblich besser als Benzoesäure.

Dimethylhydroresorcin, in Wasser zehnmal so schwach wie Benzoesäure, leitet in Pyridin doppelt so gut wie Benzoesäure.

Dioxychinondicarbonsäureäther leitet in Pyridin mehr als noch einmal so gut wie Oxalsäure.

6. **Oxyazobenzole** leiten in Pyridin zwar wenig, aber doch weit besser als die Phenole, denen sie in wässeriger Lösung zu vergleichen sind. Besonders gute Leiter sind die im Phenolrest bromierten Oxyazokörper. Die Vermutung, dass danach diese jetzt immer sicherer als wahre Phenole (und nicht als Chinonhydrazone) erkannten Stoffe dennoch bei der Salzbildung (ähnlich wie Pseudosäuren) verändert werden, wird auch durch später zu veröffentlichende Beobachtungen gestützt.

Versuche in Piperidinlösung.

Piperidin ist als gesättigte Verbindung ein viel schlechteres Lösungsmittel und auch ein viel schwächer dissociierend wirkendes Medium als das ungesättigte Pyridin. Sowohl starke anorganische Säuren wie Bromwasserstoffsäure als auch organische Säuren, wie Benzoesäure leiteten in $^1/_{64}$-norm. Lösung minimal. Gef.: μ_{64} kleiner als 0·0006. Im Vergleich hierzu leiteten drei Nitrokörper, die zugleich Pseudosäuren sind, erheblich besser; gefunden wurde nämlich für:

Pikrinsäure	in Piperidin μ_{32}	= 0·024
Nitrourethan	„ „ „	= 0·017
Dinitrophenol	„ „ „	= 0·015.

Doch sind auch diese Werte so klein, dass weitere Versuche nicht angestellt wurden; es genügte der Nachweis, dass diese Pseudosäuren auch in Piperidin besser leiten, als echte Säuren.

Zusammenfassung.

Säuren und Pseudosäuren können natürlich durch ihre Leitfähigkeit in Pyridinlösung nur annähernd miteinander verglichen werden, da über die Art und den Umfang ihrer Reaktion mit dem Lösungsmittel, d. i. der gebildeten Pyridoniumsalze oder Pyridinverbindungen noch sehr wenig bekannt ist, und verschiedene Medien bekanntlich den Ionenzustand von Elektrolyten bisweilen recht verschieden beeinflussen können. So ist es z. B. fraglich, ob *HJ* in *Py* deshalb soviel besser leitet, als *HCl*, weil Pyridoniumjodid in *Py* stärker dissociiert ist als Pyridoniumchlorid, oder ob Jodion in Pyridin schneller wandert als Chlorion, oder ob beides zusammentrifft. Die Lösung derartiger Fragen muss also spätern Versuchen vorbehalten bleiben.

Sieht man von diesen Unterschieden der Pyridoniumhaloide ab, so nimmt die Leitfähigkeit der untersuchten echten Säuren in Pyridinlösung etwa in gleicher Reihenfolge ab, wie die in Wasser; dürfte also

im allgemeinen ihrer Stärke entsprechen. Denn man hat hier wie dort die Reihenfolge:

1. Stärkste anorganische Säuren mit nicht bestimmbaren Affinitätskonstanten, Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäuren, Sulfonsäuren.

2. Stärkste organische Säuren mit kaum bestimmbaren Affinitätskonstanten, Oxalsäure, Trichloressigsäure.

3. Schwache organische Säuren mit gut bestimmbaren Affinitätskonstanten: Nitrobenzoesäure, Benzoesäure und noch schwächere Carbonsäuren.

Bemerkenswert ist nur, dass die letzterwähnten Säuren in Pyridin sehr schlecht leiten.

4. Die schwächsten organischen Säuren, deren Affinitätskonstanten direkt nicht mehr genau bestimmt werden können, leiten in Pyridin nicht wesentlich schlechter als die zuletzt erwähnten Carbonsäuren. Doch kann dies wohl z. T. daran liegen, dass bei der Kleinheit dieser Werte etwaige feinere Unterschiede nach der üblichen Methode nicht mehr genau genug ermittelt werden können.

Konstitutiv veränderliche Säuren oder Pseudosäuren

zeigen, untereinander verglichen, ein ganz analoges Verhalten; je grösser die Affinitätskonstante des betreffenden isomerisierbaren Stoffes, um so besser leitet er im allgemeinen auch in Pyridin. Dieser Parallelismus gilt nach der folgenden Tabelle wenigstens für die Stoffe mit relativ grossen K-Werten:

	$K_{(H_2O)}$	μ_{32} in Pyridin
Nitroform	sehr gross	33·3
Pikrinsäure	sehr gross	18·8
Saccharin	0·387	5·31
Benzoylcyanamid	0·18	4·16
Nitrourethan	0·053	1·48
Oximidocyanessigester	0·0023	0·378
Chinonoxim	0·00004	0·0109

Die wesentlichsten Resultate ergeben sich durch den Vergleich von echten Säuren und Pseudosäuren in Pyridin.

Pseudosäuren (oder konstitutiv veränderliche Säuren wie Nitrophenole) leiten in Pyridin sehr viel besser, als entsprechende echte Säuren mit etwa gleichen oder sogar erheblich grössern Affinitätskonstanten. Dies zeigt sich sowohl bei den Pseudosäuren mit stärkster Ionisationsisomerie (Nitroform, Trinitrophenol) im Vergleich zur Oxalsäure, als auch bei den in Wasser mittelstarken Pseudosäuren (Nitrourethan, Dinitrophenol, Benzoylcyanamid, Saccharin, Dioxychinondicar-

bonsäureäther usw.) und den schwachen bis sehr schwachen Pseudosäuren (Mononitrophenole, *p*-Chinonoxim, Cyanursäure, Methylnitramin, Äthylnitrolsäure usw.) im Vergleich zu mittelstarken bis schwachen Monocarbonsäuren. Nur für Nitromethan ist ein solches Verhalten nicht nachgewiesen.

Man darf daher wohl schliessen: Wenn eine Wasserstoffverbindung in Pyridin sehr viel besser leitet als eine in Wasser etwa gleich starke echte Säure, so ist erstere eine Pseudosäure. Dies lässt sich danach z. B. bestimmt behaupten für das Hexanitrodiphenylamin. Denn obgleich seine Affinitätskonstante in wässeriger Lösung wegen seiner minimalen Löslichkeit nicht bestimmt werden kann, übertrifft seine Leitfähigkeit in Pyridin so sehr die aller echten, sogar der stärksten Mineralsäuren, dass es sich danach sicher als Pseudosäure isomerisiert:

$$(NO_2)_3C_6H_2 . NH . C_6H_2(NO_2)_3 \rightarrow (NO_2)_3 . N : C_6H_4(NO_2)_3H.$$

Dass sich der eben erwähnte Satz nicht in dem Sinne umkehren lässt, dass alle Pseudosäuren in Pyridinlösung viel besser als die etwa gleich starken echten Säuren leiten sollten, braucht wohl kaum betont zu werden; verhält sich doch gerade das Nitromethan, das eine typische Pseudosäure und in wässeriger Lösung etwa so stark wie ein schwaches Phenol ist, in Pyridinlösung praktisch wie ein Nichtleiter.

Über Adsorption und Okklusion. Die Natur der sogenannten festen Phase.

Von

Morris W. Travers[1]).

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift[2]) eine Abhandlung von Herrn Freundlich: „Über die Adsorption in Lösungen". Aller Wahrscheinlichkeit nach waren dem Verfasser, zur Zeit der Veröffentlichung der erwähnten Abhandlung die Ergebnisse einiger von mir unlängst ausgeführter und in den Proceedings der Royal Society[3]) veröffentlichter Versuche nicht bekannt. Es geschieht nicht mit der Absicht, einen Anspruch auf Priorität geltend zu machen, dass ich auf diese Abhandlung verweise, denn während Herr Freundlich sich mit dem Verhalten solcher Stoffe wie Holzkohle gegen gelöste Substanzen befasst, beziehen sich meine eigenen Versuche auf die Absorption von Gasen durch ähnliche Materialien. Es scheint mir indessen, dass die Ergebnisse dieser sowie anderer, unlängst der Royal Society in einer Notiz über: „Die Absorption von Feuchtigkeit durch Baumwolle und Wolle" mitgeteilten Versuche zu Schlussfolgerungen führen, die von den von Herrn Freundlich gezogenen abweichen.

Dass die Erscheinung der Adsorption auf Oberflächenverdichtung in der flüssigen Phase oder auf Lösung in der sogenannten festen Phase beruht, sind die von Herrn Freundlich, resp. von mir geteilten Ansichten, wenn wir zum Zwecke der Diskussion annehmen, dass die Absorption von Gasen, Dämpfen oder von Substanzen aus Lösungen als identische Erscheinungen betrachtet werden können, wenigstens soweit die Absorption von Nichtelektrolyten in Frage kommt. Ist dies der Fall, so müssen verschiedene Wirkungen in Betracht gezogen werden, welche in den mit Lösungen ausgeführten Versuchen nicht beobachtet werden können, und es folgt dann, dass gewisse von Herrn Freundlichs Folgerungen nicht mehr haltbar erscheinen.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Diese Zeitschr. 57, 385 (1906)

[3]) Proc. Roy. Soc 78, A, 9.

Zunächst ist das Studium des Verhaltens von Stoffen in Lösungen auf ein enges Temperaturbereich beschränkt, und aus diesem Grunde wurde Herr Freundlich durch seine Versuche zu dem Schluss geführt, dass die Temperatur einen geringen Einfluss auf die Adsorption hätte. Das Studium des Verhaltens von Gasen offenbart die Tatsache, dass der Ausdruck für die Verteilung der absorbierten Substanz zwischen die beiden Phasen bei mässig hohen Temperaturen die einfache Form des Henryschen Gesetzes annimmt, und es ist wahrscheinlich, dass dies auch für die Absorption von Stoffen aus Lösungen zutrifft.

Dass die Absorption von der Natur des absorbierenden Materials unabhängig ist, ist eine Behauptung, auf welche Herr Freundlich viel Wert legt, welche er aber auf schwache Beweise stützt. Meine Versuche über die Absorption von Wasserdampf durch Baumwolle und Wolle führen zu Ergebnissen, die dieser Behauptung durchaus widersprechen. Sie können folgendermassen zusammengefasst werden.

Versuche bei 0°.

Druck in mm	Wasser absorbiert durch Baumwolle, %	Wasser absorbiert durch Wolle, %
0·5	2·0	4·0
1·0	3·3	6·5
1·5	4·5	8·0
2·0	5·4	9·3

Wie bereits erwähnt, bin ich der Ansicht, dass die Erscheinung der Adsorption auf der Bildung einer Lösung beruht, und zur Stütze dieser Anschauung werde ich weitere Beweise erbringen.

In der ersten, der von mir erwähnten Abhandlungen der Royal Society habe ich die Annahme vertreten, dass die Verteilung des gelösten Stoffes in der sogenannten festen Phase asymmetrisch sei, dass die Diffusion des gelösten Stoffes in dem festen Körper zur Bildung einer Diffusionssäule führte, und dass dieser Zustand schliesslich stationär würde. Über die Art und Weise, auf welche dieser Zustand erreicht wird, habe ich keine Ansicht zu äussern gewagt. Wahrscheinlich findet sich die Erklärung in der Bildung abnormer Oberflächenbedingungen, wie dies Herr Freundlich ausgesprochen hat, wobei die Schicht erhöhter Dichte allerdings eher innerhalb der „starren“, als in der flüssigen Phase liegt.

Über die Natur der sogenannten festen Phase.

Ich habe bei der Erwähnung absorbierender Substanzen wiederholt von dem Ausdruck „sogenannte feste Phase“ Gebrauch gemacht, und ich möchte jetzt darauf hinweisen, dass die genaue Klassifikation solcher Substanzen für die Analyse der Adsorptions- und Okklusionserschei-

nungen von wesentlicher Bedeutung ist. Der Ausdruck feste Lösung ist, ohne Berücksichtigung der wahren Natur der Bestandteile, zur unbestimmten Bezeichnung homogener oder anscheinend homogener Gemische benutzt worden, wenn diese Gemische genügend starr waren, um in unbestimmter Weise als fest bezeichnet werden zu können. So wird eine gefärbte Boraxperle als feste Lösung eines Metallborates in Natriumborat bezeichnet, während in Wirklichkeit das Boraxglas mit vollkommener Stetigkeit aus der flüssigen Phase entsteht, der es streng genommen noch angehört. Gefärbtes Boraxglas ist eine flüssige Lösung, da aber die Flüssigkeit eine grosse innere Reibung besitzt, scheint es fest zu sein.

Es gibt wahrscheinlich zwei Arten von starren Lösungen:

a. isomorphe Gemische oder wahre feste Lösungen, deren Bestandteile einander in kristallinischer Form und unter angenähert den gleichen Bedingungen sehr ähneln.

b. Lösungen, auf die der Ausdruck „starr“ angewendet werden kann, auf die indessen die Bezeichnung „fest“ streng genommen nicht anwendbar ist, da die Bestandteile nicht kristallinische feste Stoffe sind, sondern eine flüssige Phase darstellen.

Ich werde jetzt bessondere Fälle von Adsorption betrachten.

Die Adsorption von Wasserdampf usw. durch Baumwolle, Wolle usw.

Die Absorption von Farbstoffen, Säuren, Wasserdampf usw. ist von Appleyard und Walker[1]), Zacharias[2]), Masson und Richards[3]) und mir[4]) untersucht worden, und es scheint, dass der Ausdruck für die Verteilung der Substanz, die zwischen den beiden Phasen Absorption erfährt, eine Exponentialformel ist, und dass er im Falle der Absorption von Feuchtigkeit mit der Temperatur stark variiert und von der Natur des absorbierenden Stoffes eine ausgesprochene Abhängigkeit zeigt. Stoffe dieser Klasse werden durch Ausscheidung aus Lösung in lebenden Zellen gebildet, und sie werden, wie dies bei komplexen organischen Stoffen, die im Laufe chemischer Reaktionen gebildet werden, zutrifft, nicht kristallinisch, sondern bleiben in der flüssigen Phase. Dass sie augenscheinlich eine gewisse Starrheit besitzen, kann nicht als Beweis dafür erachtet werden, dass sie feste Stoffe seien.

Zacharias war der Ansicht, dass solche Stoffe wie Baumwolle,

[1]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1334.
[2]) Diese Zeitschr. **39**, 468 (1902).
[3]) Proc. Roy. Soc. **78**, 412.
[4]) Loc. cit.

als Kolloide betrachtet werden sollten, aber es scheint kein Grund für eine solche Annahme vorzuliegen.

Die Absorption von Gasen und andern Stoffen aus Lösung durch Holzkohle.

Schmidt[1]) und Freundlich[2]) haben die Absorption verschiedener Stoffe durch Holzkohle untersucht, und ich habe unlängst die Ergebnisse einer Untersuchung über die Absorption von Gasen durch dasselbe Material veröffentlicht. Es scheint, dass in allen Fällen das Exponentialgesetz der Verteilung Gültigkeit besitzt, und dass im Falle der Gase die Absorption durch die Temperatur erheblich beeinflusst wird, wie dies die folgenden Zahlen zeigen.

Absorption von Kohlendioxyd durch Holzkohle.

Druck in mm	100°	61°	0°	—78°
100	0·2	0·3	1·3	3·8
300	0·35	0·65	1·75	4·3

Wegen dieser Veränderlichkeit der Absorption mit der Temperatur ist es unmöglich, Vergleiche mit andern, Gase absorbierenden Stoffen anzustellen.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass Holzkohle die unbeständigste Form von Kohlenstoff ist, und dass es die einzige Form ist, die Gase oder in Lösung befindliche Substanzen absorbiert. Allerdings entwickelt natürlicher Graphit beim Erhitzen ein Gemisch von Gasen, aber diese Änderung ist irreversibel, und es scheint, dass, wie im Falle der Mineralsubstanzen (S. 246), die Gase durch Reaktionen entstehen, die unter der Einwirkung der Wärme stattfinden.

Je höher Holzkohle erhitzt worden ist, destoweniger ausgesprochen ist ihr Absorptionsvermögen. Dieses Verhalten kann auf Grund der Annahme erklärt werden, dass die Einwirkung der Hitze die teilweise Umwandlung der amorphen (flüssigen) Substanz in eine kristallinische Form herbeiführt.

Die Absorption von Gasen durch Metalle.

Obgleich viele Beispiele von spurenhafter Gasentwicklung durch Metalle unter dem Einfluss der Wärme bekannt sind, scheint die entsprechende Veränderung fast ausnahmslos irreversibel zu sein. Geschmolzene Metalle, wie Silber, absorbieren Sauerstoff oder bilden Lö-

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, **56** (1894).
[2]) Loc. cit.

sungen mit ihren Oxyden. Bei der Verfestigung wird das Gas manchmal abgegeben, während nur Spuren davon mechanisch zurückgehalten werden, oder das Oxyd kann sich aus dem Metall ausscheiden unter Bildung einer schwammigen Masse. In solchen Fällen kann das Gas durch fortgesetztes Erhitzen ausgetrieben werden.

Die Absorption von Gasen durch Palladium und Platin verdient besondere Beachtung. Hoitsema zeigte, dass das Gleichgewicht zwischen Palladium und Wasserstoff durch eine Exponentialformel dargestellt werden konnte und von der Temperatur abhängig war, aber nicht in solchem Masse, wie dies beim Gleichgewichte zwischen Kohlendioxyd und Kohle der Fall ist. Mond, Ramsay und Shields[1]) fanden, dass, obgleich Palladiumschwarz bei normaler Temperatur Wasserstoffmengen aufnehmen konnte, die das 800-fache seines Volumens erreichten, neues Palladiumblech keinen Wasserstoff absorbierte, wenn es nicht wiederholt in der Gebläseflamme erhitzt und dann abkühlen gelassen wurde. Sie nehmen an, dass das wiederholte Erhitzen und Abkühlen eine abwechselnde Oxydation und Reduktion zur Folge hatte, ein Vorgang, der das „feste" Metall in den amorphen oder praktisch flüssigen Zustand umwandeln sollte.

Adsorption durch Niederschläge.

In einer neuerdings erschienenen Abhandlung über „feste Lösungen" hat Korte[2]) eine Untersuchung über die Adsorption von Stoffen aus Lösungen während des Fällungsvorganges beschrieben. Er nimmt an, dass, wenn z. B. Baryumsulfat in Gegenwart eines Eisensalzes gefällt wird, der Niederschlag aus einer festen Lösung des Eisensalzes in dem festen Baryumsulfat besteht, und dass das erstere sich zwischen der festen und flüssigen Phase nach dem Gesetz einfacher Proportionalität verteilen sollte. Wenn das der Fall wäre, sollte es möglich sein, das Eisen aus dem festen Sulfat durch Waschen zu entfernen, und es sollte eine Regelmässigkeit zwischen den Konzentrationen des Eisens in den beiden Phasen bestehen.

Es scheint mir, dass die folgende Erklärung mit den Tatsachen in Übereinstimmung steht. Das Baryumsulfat fällt in der amorphen Form aus, die, obgleich sie eine flüssige Phase darstellt, vielleicht nicht beweglich genug ist, um die rasche Absorption des Eisensalzes bis zum Gleichgewichtspunkt zu gestatten. Wenn das Sulfat kristallinisch wird, kann das Eisensalz entweder eine isomorphe feste Lösung mit ihm

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **62**, 290.

[2]) Trans. Chem. Soc. **1905**, 1530.

bilden oder ausgeschieden werden und in der kristallinischen Masse mechanisch verteilt bleiben.

Anderseits zeigt die Absorption von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat eine so ausgesprochene Regelmässigkeit, und die Beziehung zwischen den Konzentrationen des Magnesiums in den beiden Phasen ist so angenähert linear, wie nur zu erwarten.

MgO in 155 ccm Lösung	*MgO* im Niederschlag, %
0·001	0·065
0·002	0·110
0·003	0·140
0·004	0·175
0·006	0·220
0·008	0·260
0·010	0·305
0·012	0·345

Die Kurve, die man durch Auftragen der Zahlen der ersten Kolonne als Ordinaten und derjenigen der zweiten Kolonne als Abszissen erhält, hat eine schwach nach oben gerichtete Tendenz und ähnelt der isothermen Kurve für die Absorption von Wasserdampf durch Baumwolle bei 0°.

Wir haben hier in Betracht zu ziehen, dass die Oxalate des Magnesiums und Calciums wahrscheinlich isomorphe Stoffe sind und wahre feste Lösungen bilden können. Es ist indessen auch bekannt, dass Calciumoxalat Neigung hat, im amorphen Zustande zu verharren, und wenn dies der Fall ist, so liegt die Möglichkeit vor, dass vor dem Kristallinischwerden genügend Zeit verstreicht, um die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen zu gestatten.

Es ist von Interesse, festzustellen, dass Stoffe vom Charakter des gefällten Kupferhydroxyds, welche nicht als feste Stoffe betrachtet werden können, bereitwillig Salze aus Lösungen absorbieren, und dass diese Salze vollständig entfernt werden können, wenn das Auswaschen lange genug fortgesetzt wird.

Die Absorption von Gasen durch Mineralsubstanzen usw.

Es scheint, dass, obgleich viele Mineralien beim Erhitzen Gase abgeben, die hierbei stattfindenden Vorgänge chemischer und irreversibler Natur sind. Im Jahre 1898 gelang es mir, nachzuweisen, dass die Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff aus Mineralien von einer Oxydation niedrigerer Oxyde durch im Mineral schon vorhandenes Kohlendioxyd und Wasser begleitet wurde, und dass der Unterschied

in der Menge der niedrigern Oxyde vor und nach dem Erhitzen der entwickelten Gasmenge genau äquivalent war[1]). Weiterhin bestätigte A. Gautier[2]) die Ergebnisse meiner Versuche. In gewissen andern Fällen enthalten Mineralien bekanntlich Hohlräume, die mit Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Beim Erhitzen zerspringen die Mineralien, und die erwähnten Stoffe oder deren Zersetzungsprodukte werden in Freiheit gesetzt.

Jacquerods Versuche mit dem Helium-Quarzthermometer scheinen zu zeigen, dass Helium und andere Gase durch glasigen Quarz aufgelöst werden können, da letzterer für sie bei Temperaturen oberhalb 500° durchlässig ist. Helium ist zweifellos das Erzeugnis radioaktiver Veränderungen, und es wird wahrscheinlich in den Mineralien, in denen es entsteht, zurückgehalten, vermutlich gelöst in amorphen Zerfallsprodukten. Diese sind umschlossen von der undurchlässigen kristallinischen Mineralsubstanz, die beim Erhitzen zertrümmert wird.

Die färbende Substanz in Mineralien.

Die Veränderlichkeit der Farben von Mineralien beruht in manchen Fällen auf der Bildung isomorpher, fester Lösungen und in andern Fällen auf der Gegenwart von im Kristallmaterial fein verteilter Farbsubstanz. Es scheint, dass nur wenige der amorphen Mineralien mit Recht so genannt werden, und der Ausdruck sollte auf Stoffe wie Opal beschränkt sein, denen die Fähigkeit zukommt, Farbsubstanzen ohne Rücksicht auf ihre kristallographischen Eigenschaften aufzulösen. Dass die Farben solcher Mineralreihen, wie die Spinelle, Granaten oder Pyroxene auf der Bildung von festen Lösungen von Individuen beruhen, die häufig unbekannt sind, die aber als die äussersten Glieder der Reihe darstellend betrachtet werden müssen, widerspricht der alten chemischen Substitutionstheorie, steht aber in Übereinstimmung mit den modernen Ansichten und wird unterstützt durch die Untersuchungen von Day und Allen[3]) und andern. Solche Untersuchungen werden wahrscheinlich dazu beitragen, den Sinn des Ausdruckes „isomorph" aufzuklären und den Grad der Ähnlichkeit zu bestimmen, der zur Bildung isomorpher Gemische erforderlich ist.

In vielen Fällen erscheint es unmöglich, zu entscheiden, ob die färbende Substanz in der kristallinischen aufgelöst ist, oder ob sie in fein verteiltem Zustande vorliegt. Der färbende Stoff von Rauchquarz

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **64**, 130.

[2]) Compt. rend. **132**, 189 (1901).

[3]) Amer. Journ. Scienc. (4) **19**, 93.

scheint eine kohlenstoffhaltige, in den Hohlräumen des Kristalls enthaltene Substanz zu sein, und Herr L. L. Fermor von der geologischen Vermessung von Indien teilt mir mit, dass man manchmal die Farbsubstanz aus Rosenquarz entfernen kann, wenn man das fein gepulverte Mineral mit verdünnter Säure wäscht. Der Farbstoff scheint aus einer manganhaltigen Verbindung zu bestehen und muss in Hohlräumen des Minerals enthalten sein.

Hinsichtlich des Ursprungs der Farben solcher Mineralien wie Rubin, Saphir usw. scheint wenig bekannt zu sein, ausgenommen die Tatsache, dass Chromverbindungen Veranlassung zur Entstehung einer grossen Mannigfaltigkeit verschiedener Farben geben zu können scheinen. Es scheint unsicher zu sein, ob die färbende Substanz im Mineral in Lösung oder in Suspension vorliegt, und infolgedessen erscheint eine weitere Spekulation nutzlos.

Schlussfolgerungen.

Zum Schlusse möchte ich meine Ansicht nochmals nachdrücklich wiederholen, dass der Ausdruck feste Lösung streng auf isomorphe Gemische beschränkt werden soll, d. h. auf homogene Gemische, welche selbst kristallinisch sind, und deren Bestandteile ähnliche, aber nicht notwendig identische Kristallform besitzen.

Es scheint mir, dass auf die Unterscheidung zwischen kristallinischen oder festen und amorphen oder den Flüssigkeiten zuzuzählenden Substanzen zu wenig Sorgfalt verwendet worden ist.

Adsorption und Okklusion, abgesehen von der Bildung isomorpher Gemische oder der mechanischen Einschliessung des Stoffes, der als gelöst erscheint, involviert die Bildung einer Lösung in einer amorphen Substanz. Da solche Substanzen praktisch Flüssigkeiten sind und nur deshalb fest zu sein scheinen, weil sie Starrheit besitzen, so kann der Ausdruck „starre Lösungen“ auf sie angewendet werden, wenn der Gebrauch einer besondern Bezeichnung irgend wünschenswert erscheint.

Calcutta, Mai 1907.

Bemerkungen zu der Abhandlung von M. W. Travers „Über Adsorption und Okklusion“.

Von

H. Freundlich.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Zu der vorangehenden Abhandlung des Herrn Travers möchte ich, um Missverständnissen zu begegnen, einiges bemerken.

Herr Travers schreibt: „Dass die Adsorption von der Natur des adsorbierenden Materials unabhängig ist, ist eine Behauptung, auf welche Herr Freundlich viel Wert legt, welche er aber auf schwache Beweise stützt“, und er führt dann zwei Versuchsreihen für die Adsorption von Feuchtigkeit durch Wolle und Baumwolle bei 0° an. Wenn ich recht verstehe[1], so soll dadurch gezeigt werden, dass die adsorbierten Mengen eines Stoffes bei zwei verschiedenen, adsorbierenden, festen Körpern verschieden gross sein können. Das habe ich nie bezweifelt; ich erwähne selbst[2]) Versuche mit verschiedenen Kohlesorten, die verschieden grosse Mengen eines gelösten Stoffes adsorbieren.

Meine Behauptung ging vielmehr dahin, dass die Reihenfolge, in der verschiedene Stoffe adsorbiert werden, von der Natur des festen Körpers unabhängig ist. Wird also ein Stoff A von Kohle stärker adsorbiert als ein Stoff B, und dieser stärker als C, so wird auch A von Wolle stärker adsorbiert als B, und dieser stärker als C. Wie weit diese Beziehung stimmen kann, sieht man aus der nachfolgenden Tabelle, die einer Arbeit von G. Losev und mir[3]) entnommen ist; in ihr bedeuten α die Mengen gelösten Stoffes in Grammen, die von einem Gramm des Adsorbens bei einer Konzentration von 1 g im Liter adsorbiert werden.

---

[1]) Vielleicht sieht Herr Travers den Widerspruch zu seinen Versuchen auch darin, dass die Neigung der Kurven für Wolle und Baumwolle eine verschiedene ist. Der Unterschied ist aber nicht grösser (0·54 ist der Exponent für Wolle, 0·74 für Baumwolle), wie er sonst beobachtet wurde, und gestattet einen halbquantitativen Vergleich.

[2]) Diese Zeitschr. **57**, 421 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. **59**, 284 (1907).

Tabelle 1.

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 8{\cdot}19\,; \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Wolle}}}\right)_{\text{Patentblau}} = 9{\cdot}92\,.$$

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 21{\cdot}1\,; \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Patentblau}} = 26{\cdot}9\,; \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Seide}}}\right)_{\text{Neufuchsin}} = 23{\cdot}2\,.$$

$$\left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Kristallviolett}} = 156\,; \qquad \left(\frac{\alpha_{\text{Kohle}}}{\alpha_{\text{Baumwolle}}}\right)_{\text{Neufuchsin}} = 155\,.$$

Man sieht, wollte man diese Beziehung widerlegen, müsste man Versuche mit zwei Stoffen, die adsorbiert werden, und mit zwei adsorbierenden, festen Körpern anführen. Die Angaben von Herrn Travers könnten als eine Bestätigung der Regel gelten; denn auch bei ihm

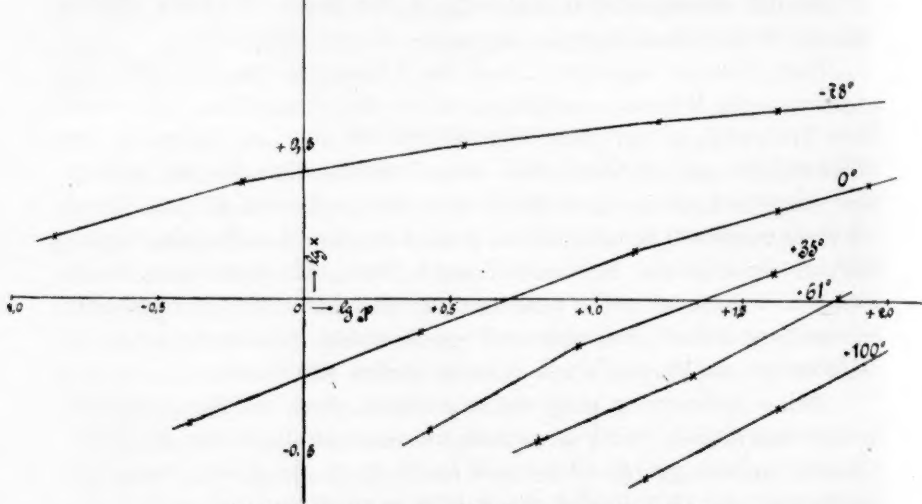


Fig. 1. Adsorption von Kohlensäure durch Kohle.

adsorbiert Wolle beträchtlich stärker als Baumwolle. Eine quantitative Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Fasern je nach Herkunft und Vorbehandlung sehr verschieden stark adsorbieren. Es muss überhaupt bemerkt werden, dass es sich hier, schon wegen der nicht absoluten Gleichheit des Adsorptionsexponenten, höchstens um eine Regel handelt, die sehr oft zu gelten scheint, von der aber Ausnahmen grundsätzlich durchaus möglich sind.

Dann wendet sich Herr Travers gegen meinen Satz: „Der Temperatureinfluss ist (bei der Adsorption in Lösungen) gering.“ Ich muss gestehen, dass ich mit diesen Worten die Abhängigkeit der Adsorption von der Temperatur nicht glücklich gekennzeichnet habe. Sie konnten dahin missverstanden werden, dass der Einfluss der Temperatur in

grossen Bereichen vernachlässigt werden darf. Was ich sagen wollte, war: Die Änderungen mit der Temperatur sind so gering, dass man bei der von mir erstrebten Genauigkeit eines Thermostaten entraten kann, und sie gleichen der Grössenordnung nach etwa denen, die die Oberflächenspannung mit der Temperatur erfährt. Die wirklich von mir bei der Essigsäure beobachtete Abnahme der adsorbierten Menge mit der Temperatur war nicht viel kleiner als die von Herrn Travers bei der Kohlensäure beobachtete; sie betrug zwischen 0 und 50° etwas weniger als 1% pro Grad; Herr Travers fand etwas mehr als 1%. Ich glaubte allerdings, dass das Verhalten der Essigsäure nicht typisch ist, und dass die Adsorption tatsächlich meist weniger mit der Temperatur sich ändert. Dies halte ich nicht mehr für zutreffend; es dürfte vielmehr für Gase eine so starke Änderung der Adsorption mit der Temperatur gelten,

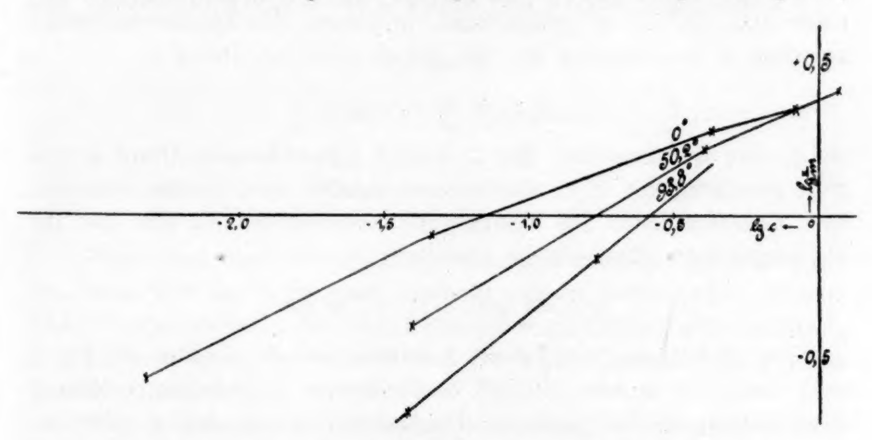


Fig. 2. Adsorption von Essigsäure in wässeriger Lösung durch Kohle.

wie sie Herr Travers beschreibt, während in Lösungen die Verhältnisse mannigfaltiger sein dürften. —

Ich möchte die Gelegenheit nicht versäumen, darauf hinzuweisen, in wie hohem Masse die von Herrn Travers untersuchte Temperaturabhängigkeit der Adsorption der Kohlensäure durch Kohle mit der von mir gemessenen der Essigsäure durch Kohle in wässeriger Lösung übereinstimmt. In Fig. 1 sind die Kohlensäureversuche dargestellt mit den Logarithmen der Drucke als Abszissen (Zentimeter Quecksilber), den Logarithmen der adsorbierten Mengen als Ordinaten (in Prozenten der adsorbierenden festen Masse ausgedrückt); Fig. 2 enthält die Versuche mit Essigsäure, wobei $\lg c \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$ die Abszissen, $\lg \frac{x}{m} \left(\frac{\text{Millimole}}{\text{Gramme Kohle}}\right)$ die

Ordinaten sind. Der Umstand, dass die adsorbierten Mengen nicht in demselben Masse ausgedrückt sind, bedingt nur eine gleichgrosse Translation der einen Kurvenschar auf der Y-Achse.

Die Scharen praktisch gerader Linien (eine schwache Konkavität zur X-Achse ist in beiden Figuren oft vorhanden) verlaufen ihrem Abstand und ihrer Richtung nach durchaus ähnlich[1]). Es lassen sich die Versuche mit Kohlensäure in der Tat gut nach den Formeln berechnen, auf die ich bei Berechnung der Essigsäureversuche hinwies[2]). Ich will als Beispiel nur die Tabelle für eine Isopneume anführen, d. h. für eine Kurve, die die Abhängigkeit der adsorbierten Menge mit der Temperatur bei konstantem Druck darstellt.

Man sieht schon aus den Figuren, dass $\lg x$ geradlinig mit der Temperatur sich ändert: die Geraden schneiden Stücke auf den Ordinaten aus, die um so grösser sind, je grösser der Temperaturabstand zwischen je den Geraden ist. Es gilt also für den Druck p_1:

$$\lg x_t = \lg x_0 - \zeta_1 t,$$

wo ζ_1 eine Konstante ist. Das ζ_1 wächst mit sinkendem Druck p und zwar geradlinig mit $\lg p$; die Geraden strahlen nach kleinen Drucken, bzw. Konzentrationen hin fächerförmig auseinander. Es gilt also für die Isopneumen allgemein die Gleichung:

$$\lg x_t = \lg x_0 - (\zeta - \zeta' \lg p)t.$$

Zur Berechnung der Tabelle 2 wurden erst die Geraden der Fig. 1 nach einem an anderer Stelle[3]) beschriebenen graphischen Verfahren ausgeglichen; die bei gegebenen Drucken für verschiedene t geltenden $\lg x$ gaben eine neue Geradenschar. Diese wurden wieder ausgeglichen und so die wahrscheinlichsten Werte von $\lg x_0$ für verschiedene Temperaturen und von ζ_1, ζ_2 usw. für verschiedene Drucke erhalten. Die ζ_1-$\lg p$-Kurve gab dann die Werte ζ und ζ'. Es fand sich so:

$$\zeta = 0{\cdot}00958 \quad \text{und:} \quad \zeta' = 0{\cdot}00264.$$

Für $p = 10$ cm Quecksilber erhält man dann:

---

[1]) Die Ähnlichkeit wird noch grösser, wenn man bedenkt, dass bei der Kohlensäure die angegebenen Drucke viel kleinere Konzentrationen bedeuten, als sie bei der Essigsäure gemessen worden sind. Wir befinden uns dort in einem Gebiet, wo die Kurvenschar viel stärker auseinander gestrahlt ist.

[2]) Diese Zeitschr. 57, 448—450 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. 57, 391 (1906).

Tabelle 2.

t	x (beob.)	x (ausgeglichen)	x (ber.)
— 78°	3·79	3·71	3·98
0	1·30	1·23	1·15
35	0·735	0·684	0·655
61	0·406	0·435	0·433
100	0·206	0·206	0·232

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht des grossen Temperaturbereichs keine schlechte.

Zum Vergleich sei eine entsprechende Berechnung für meine Essigsäureversuche angeführt, und zwar lautet hier die Gleichung:

$$\lg\left(\frac{x}{m}\right)_t = \lg\left(\frac{x}{m}\right)_0 - (0{\cdot}000\,55^{1)} - 0{\cdot}003\,95 \lg c)t;$$

eine Konzentration von 0·1-mol. wurde zum Vergleich genommen.

Tabelle 3.

t	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (ausgeglichen)	$\frac{x}{m}$ (ber.)
0°	1·15	1·13	1·17
50·2	0·728	0·708	0·697
93·8	0·466	0·437	0·444

Wenn man diese weitere völlige Analogie zwischen der Adsorption von Gasen und der in Lösungen bedenkt und die vielen andern grossen Ähnlichkeiten zwischen den beiden Erscheinungsgebieten berücksichtigt[2]), so wird man kaum bezweifeln, dass für beide allgemein die gleichen Gesetze gelten. —

Was die theoretische Auffassung der Adsorption anbetrifft, so neigt Herr Travers der Ansicht zu, dass es sich um die Bildung fester Lösungen handelt, die durch Oberflächenvorgänge modifiziert ist. Ich halte die Oberflächenverdichtung für das Wesentliche und glaube, dass feste Lösungen meist nur sekundär eine Rolle spielen. Der gebrochene Exponent in der Adsorptionsisotherme ist es vor allem, der Herrn Travers und mich veranlasst, Oberflächenvorgänge zur Erklärung heranzuziehen. Weshalb ich der Bildung fester Lösungen so geringe Bedeutung zuschreibe, hat seine Ursache darin, dass die Adsorption zu rasch erfolgt, als dass eine nennenswerte Diffusion in die feste Phase

[1]) Es sei erwähnt, dass, wenn man die Gasversuche nicht durch Drucke Quecksilber, sondern durch Konzentrationen ausdrückt, der Wert von ζ gleichfalls einen viel kleinern Wert annimmt, wie er ihn bei der Essigsäure hat.

[2]) Diese Zeitschr. 57, 451—453 (1906).

hinein eintreten könnte. Herr Travers beobachtet in Übereinstimmung mit meinen Versuchen in Lösungen und vielen frühern, dass das Adsorptionsgleichgewicht bei Kohlensäure z. B. sehr schnell erreicht wird, bei —78° noch in einigen Minuten.

Dass aber bei höhern Temperaturen Lösungsvorgänge in der festen Phase zu berücksichtigen sind, scheint mir durchaus wahrscheinlich. Allerdings dünkt mir Herrn Travers' Grund: Der Exponent der Adsorptionsisotherme nähert sich mit steigender Temperatur der Eins, wir erhalten also schliesslich den Henrysatz, wenig bindend. Warum sollte dies nicht eine Eigentümlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenverdichtung sein? Äussert sich doch diese Zunahme des Exponenten schon bei tiefen Temperaturen, bei denen meiner Meinung nach die Lösung nur von geringer Bedeutung sein kann.

Eine andere Beobachtung von Herrn Travers scheint mir eher dafür zu sprechen, dass bei höhern Temperaturen eine Auflösung in der festen Phase statthat, nämlich die, dass bei 100° das Adsorptionsgleichgewicht bei Kohlensäure sich langsamer[1]) einstellt als bei tiefern Temperaturen. Ebenso dürfte die langsame Druckabnahme, die auf eine anfängliche, sehr schnelle bei den Versuchen von Fink[2]) mit Platinschwamm und Schwefeltrioxyd eintrat, auf eine Auflösung zu schieben sein, während die rasche Abnahme der Adsorption entspricht. Auch bei der Adsorption von Wasser durch Fasern dürften Lösungsvorgänge nicht zu vernachlässigen sein; Orme Masson und Richards[3]) fanden gleichfalls bei Baumwolle nach einer rasch erfolgenden Feuchtigkeitsaufnahme eine weitere langsamere und beobachteten, dass von beiden Seiten nicht genau derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Es wird die Aufgabe der weitern Forschung sein, noch andere Kennzeichen aufzudecken, die die Oberflächenverdichtung von der Lösung zu unterscheiden erlauben; im allgemeinsten Falle wird man jedenfalls beiden einen Anteil an der Adsorption zuschreiben müssen.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **78**, A. 15 (1906).
[2]) Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure. S. 35. Dissertation. Leipzig 1907.
[3]) Proc. Roy. Soc. London **78**, A. 412 (1906).

Über Mischungswärmen von Wasser und Alkohol.

Bemerkung aus Anlass einer Äusserung von Prof. Bose.

Von

J. J. van Laar.

Auf Seite 612 seiner sehr wichtigen Abhandlung: „Resultate kalorimetrischer Studien"[1]) schreibt Prof. Bose:

„Zwar hat van Laar[2]) einen interessanten Versuch gemacht, einen Einblick in die Associationsvorgänge in Wasser—Alkoholgemischen zu gewinnen, doch erweisen sich seine Überlegungen gegenüber der starken Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen leider als völlig unzureichend zur Gewinnung eines tiefern Einblicks. Wenn Roozeboom (loc. cit.) bemerkt: „Nur beim System Äthylalkohol und Wasser wären nach van Laar unsere Kenntnisse wenigstens qualitativ in Übereinstimmung mit der Gestalt der Kurve", so muss auch dies gegenüber der Temperaturabhängigkeit nunmehr bestritten werden".

Um Missverständnisse zu vermeiden, will ich gleich hier bemerken, dass ich mich weder in dem von Bose zitierten Aufsatz, noch sonst wo mit Mischungswärmen von Wasser und Alkohol befasst habe. Ich habe daselbst lediglich aus der Kontraktion derartiger Gemische annähernd das Molekularvolumen von H_2O und $(H_2O)_2$, sowie auch von C_2H_6O und $(C_2H_6O)_2$ zu bestimmen versucht, und zwar bei der einen Temperatur 15·5° (§ 7, S. 8—12). Aus der Verschiedenheit dieser beiden Volumina beim H_2O erklärte ich dann weiter die Erscheinung der maximalen Dichte des Wassers bei 4° (§ 8, S. 12—16). Im § 6, S. 7—8 gab ich die im § 7 benutzten Formeln zur Berechnung des Associationsgrades des Wassers und des Alkohols in Wasser—Alkoholgemischen.

Da, wie gesagt, ich über Mischungswärmen von Wasser und Alkohol nichts geschrieben habe, so stammen die diesbezüglichen Konsequenzen aus meinen Überlegungen allein von Prof. Bose. Ich sehe seinen in

---

[1]) Diese Zeitschr. **58**, 585—624 (1907).

[2]) Über die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle. Diese Zeitschr. **31** (van 't Hoff-Jubelband), 1—16 (1899).

Aussicht gestellten nähern Ausführungen über diesen Gegenstand mit um so grösserm Interesse entgegen, als — im Gegensatz zu Prof. Bose — die Konsequenzen, die ich selbst aus meinen Überlegungen betreffs der Mischungswärmen ziehe, durchaus im Einklang mit den Versuchen von Prof. Bose stehen. Wenn ich auch über diesen Gegenstand bisher noch nichts veröffentlicht habe, so glaube ich schon jetzt im Besitze der erforderlichen, vollständig ausgearbeiteten Theorie zu sein. Ich habe mich mit Prof. Bakhuis Roozeboom in seinen letzten Lebenstagen oft über diese Theorie unterhalten; es fehlten uns damals zunächst die nötigen experimentellen Daten. Da kamen gerade zur richtigen Zeit die genauen kalorimetrischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen von Prof. Bose[1]) — und wir konnten konstatieren, dass die verschiedenen, von Bose gefundenen Kurven qualitativ vollkommen mit der Theorie übereinstimmten. Was speziell den Temperatureinfluss betrifft, so brauche ich nur an die Abnahme der Association der Wasser- und Alkoholmoleküle bei Temperaturerhöhung (siehe die Tabelle auf Seite 5 meines oben zitierten Aufsatzes) zu erinnern, so dass bei höhern Temperaturen das Verhalten der beiden Flüssigkeiten und ihrer Gemische sich zunehmend mehr und mehr dem von normalen Flüssigkeiten nähern wird.

Ich hoffe, bald die erforderliche Zeit zu finden zur weitern Ausarbeitung der oben erwähnten Theorie, welche ich auch quantitativ mit den Resultaten von Prof. Bose vergleichen möchte. Erst dann wird sich herausstellen, inwieweit die Theorie zureichend ist zur Erklärung der experimentell gefundenen Kurven.

---

[1]) Erschienen in den Göttinger Nachrichten von 1906, S. 277, 309 und 335.

Hilversum, 2. September 1907.

Über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure.

Von

A. Hantzsch.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die Untersuchung über den Molekularzustand, den die verschiedensten Stoffe bei ihrer Lösung in absoluter Schwefelsäure annehmen, ist aus Versuchen hervorgegangen, zunächst eine allgemein anwendbare und exakte Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten in diesem eigenartigen Lösungsmittel auszuarbeiten; Versuche, die eine gewisse praktische Bedeutung deshalb besitzen mussten, weil nicht wenige, besonders hochmolekulare organische Stoffe von unbekanntem Molekulargewicht nur in konzentrierter Schwefelsäure merklich löslich sind, so dass deren Molekulargrösse wenigstens in diesem Lösungsmittel voraussichtlich bestimmt werden konnte. Allein die hierbei nicht ohne Schwierigkeit gewonnenen Resultate waren so merkwürdig, dass diese Versuche auf die verschiedenartigsten und gerade auch auf die einfachsten anorganischen und organischen Stoffe ausgedehnt werden mussten. Da nun deren überwiegende Mehrzahl, und zwar auch die meisten der nach ihrem sonstigen Verhalten als indifferent angesehenen Körper in schwefelsaurer Lösung nach der Gefriermethode kleinere Molekulargewichte als die berechneten ergaben, also erhebliche Mengen von Ionen gebildet haben mussten, so führte dieses Ergebnis weiterhin dazu, den Ionenzustand durch Leitvermögen zunächst wenigstens qualitativ zu erforschen. — Dem entsprechend gliedert sich die Arbeit in zwei Teile: den ersten, ursprünglichen und grössern, über die Bestimmung der Molekulargrössen, und zwar durch die Gefriermethode, da die Siedemethode, die zudem inzwischen bereits von E. Beckmann ausgebildet worden ist[1]), wegen des hohen Kochpunktes der Schwefelsäure über den primären Zustand der gelösten Stoffe in den meisten Fällen kaum Aufschluss geben konnte — und in den zweiten, vorläufig kleinern Teil, über das Leitvermögen der in absoluter Schwefelsäure

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 129 (1905).

gelösten Stoffe von bereits bekanntem Molekulargewicht. Diesem Teile sollte eigentlich noch ein dritter folgen, nämlich eine Untersuchung über die Wanderungsrichtung und Wanderungsgeschwindigkeit der in diesem Medium gebildeten Ionen; doch muss diese Aufgabe trotz ihrer Wichtigkeit für die Lösung zahlreicher, noch offener Fragen einer spätern Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Die Hauptschwierigkeit, die namentlich bei den zuerst ausgeführten kryoskopischen Versuchen lange Zeit ganz unbrauchbare und widersprechende Resultate veranlasste, besteht darin, dass zu den Gefrier- und Leitfähigkeitsversuchen eine wirklich „absolute“ Schwefelsäure verwendet werden muss; dieselbe ist nur durch besondere Methoden darzustellen und deshalb bisher überhaupt noch nicht bekannt gewesen.

Aus diesem Grunde muss zuerst behandelt werden:

Die Bereitung und Eigenschaften der absoluten Schwefelsäure.

Dass man durch blosse Titration oder sonstige analytische Methoden keine absolute Schwefelsäure erhalten kann, ist wiederholt, so z. B. von G. Lunge und noch kürzlich von Domke und Bein[1]) bei ihren sehr genauen Dichtebestimmungen betont worden. Die Schwierigkeiten zur Gewinnung völlig reiner Säure werden wohl am besten dadurch illustriert, dass die bisherigen Angaben über den Schmelzpunkt um mehrere Grade abweichen, worauf später zurückgekommen werden soll. So zeigten auch sämtliche von mir unabhängig voneinander bereitete, der Titration zufolge anscheinend 100%ige Säuren stets erheblich voneinander abweichende Gefrierpunkte, vor allem aber nach Lösung der zu untersuchenden Stoffe ganz ausserordentlich divergierende Gefrierpunktserniedrigungen, die entweder zu ganz unmöglichen oder wenigstens zu ganz ungenauen Molekulargewichten führten. Diese Abnormitäten verschwinden erst bei Anwendung eines „kryoskopisch“ absoluten Monohydrats; sie werden dadurch veranlasst, dass die auf obige Weise bereitete „analytisch“ reine Säure entweder noch geringe Mengen von Wasser (hydratischer Säure) oder, was besonders störend ist, von Anhydrid (Pyrosäure) enthält, die zwar titrimetrisch nicht mehr nachweisbar sind, aber bei den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sehr störend wirken können. Denn man muss bedenken, dass, selbst wenn der Titrationsfehler nur $\pm 0{\cdot}01$ bis $\pm 0{\cdot}02\%$ beträgt, die allfälligen Verunreinigungen von einigen Hundertstel Prozenten einen bedeutenden Einfluss ausüben können, wenn 50—100 g einer derartigen,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 126 (1905).

anscheinend „reinen“ Schwefelsäure zur Lösung von nur einigen Dezigrammen der zu untersuchenden Substanz dienen. Enthält z. B., wie dies bei meinen ersten Versuchen der Fall war, das durch Mischung bereitete, anscheinend reine Monohydrat noch gewisse, analytisch nicht mehr nachweisbare Mengen von Trioxyd (d. i. von Pyroschwefelsäure), so reagiert dieses meist mit dem sich lösenden Stoff. So wird, wenn dieser Stoff z. B. Wasser ist, natürlich einfach Schwefelsäure gebildet, wodurch die Zahl der fremden Molekeln im Monohydrat nicht zu-, sondern abnimmt; so werden in andern Fällen aus dem Trioxyd und dem zugesetzten Stoffe (RH) Sulfonsäuren ($RH + SO_3 = RSO_3H$) oder direkt Zersetzungsprodukte gebildet, wodurch sich die Zahl der Fremdkörper in nicht vorauszusehender Weise verändert, zumal auch deren Dissociationsvermögen in Betracht kommt. Aus alledem erklärt sich die fast regelmässig beobachtete Erscheinung, dass der Erstarrungspunkt einer Spuren von Trioxyd enthaltenden Schwefelsäure bei sukzessive erfolgendem Eintragen des Fremdkörpers sich anfangs ganz unregelmässig verändert und meist sogar durch Verbrauch des Trioxyds steigt, um erst von dem Punkte an meist regelmässig zu fallen, wenn das gesamte Trioxyd verbraucht ist. Dass sich aus solchen Anfangswerten der Gefrierpunktserniedrigung sehr sonderbare (meist abnorm hohe) Molekulargewichte berechnen, liegt auf der Hand[1]).

Diese eben angedeuteten und namentlich am Verhalten des Wassers unzählige Male verfolgten Erscheinungen erwiesen also, dass analytisch reines Monohydrat noch lange nicht kryoskopisch rein ist, und dass das schärfste Charakteristikum der „absoluten“ Säure, wenn man von Bredigs kinetischer Methode absieht[2]) ihr Gefrierpunkt ist, da er eben noch durch analytisch nicht mehr nachweisbare Mengen von Wasser oder Anhydrid erheblich beeinflusst wird. Damit ist die Methode zur Darstellung von „kryoskopisch“ reinem Monohydrat für Molekulargewichtsbestimmungen im Prinzip gegeben; womit natürlich nicht gesagt sein soll, dass für den Fabrikbetrieb nicht noch andere Verfahren, vor allem Ausfrieren, in Betracht kämen. Man hat eine analytisch reine 100%ige Säure darzustellen und diese dann durch sukzessiven Zusatz

---

[1]) Dies gilt leider auch für die von Dr. E. Moufang auf meine Veranlassung schon vor mehrern Jahren ausgeführten ersten Versuche und die damit erzielten Resultate; denn die in seiner Dissertation (Würzburg 1901) angeführten Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen sich bei Wiederholung der Versuche mit völlig reinem Monohydrat fast ausnahmslos als unrichtig. Damit fallen auch die von Moufang angeblich beobachteten zahlreichen Abnormitäten hinweg.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 459 (1906).

kleiner Mengen Wasser oder Anhydrid auf das Schmelzpunktsmaximum zu bringen. Praktisch wählt man natürlich den Zusatz von Wasser zu einer noch etwas Anhydrid enthaltenden Säure. Man bereitet sich zunächst eine bestimmte grössere Gewichtsmenge (einige Liter) fast 100%iger, aber noch etwas Pyrosäure enthaltende Säure, die sich als solche durch schwaches Rauchen an der Luft charakterisiert, bringt sie in das Reservoir des später zu beschreibenden Apparates, stellt letztern zusammen, bringt mittels einer Bürette eine genaue Menge (etwa 50 ccm) in den Gefrierapparat, bestimmt deren Erstarrungspunkt, der zweckmässig nicht unter 9° liegen soll, und fügt alsdann durch den seitlichen Ansatz des Gefriergefässes mittels einer Tropfenpipette Tropfen für Tropfen Wasser so lange hinzu, bis der Schmelzpunkt nicht mehr steigt, sondern auf Zusatz des nächsten Wassertropfens zu fallen beginnt. Das so bestimmte Schmelzpunktsmaximum bedeutet die vollendete Umwandlung des überschüssigen Trioxyds in Schwefelsäure, also den Schmelzpunkt des absoluten Monohydrats. Derselbe beträgt 10·46°, wie sich aus einer sehr grossen Zahl von Versuchsreihen ergab. Von denselben seien nur einige angeführt:

1. Versuch mit 50 g Säure vom Schmelzpunkt 9·80°:

Zugetropfte Wassermenge in Grammen:	0·0888	0·0284	0·0302	0·0294	0·0643
Erstarrungspunkt:	10·09	10·32	**10·46**	10·32	9·52

2. Versuch mit 55 g Säure vom Schmelzpunkt 8·78°.

Zugetropfte Wassermenge in Grammen:	0·0270	0·0292	0·0282	0·0274	0·0594	0·0290	0·0288
Erstarrungspunkt:	9·03	9·25	9·47	9·89	10·34	**10·46**	10·39

Dieses Schmelzpunktsmaximum würde natürlich, da es sprungweise erreicht wurde, durch Verkleinerung der allmählich hinzugefügten Wassertröpfchen noch etwas genauer bestimmt werden können. Doch da das Maximum bei mehr als 20 Versuchsreihen auch durch graphische Interpolation zu 10·46, und nur bisweilen bei 10·47°, noch seltener bei 10·48° gefunden wurde, stellt die Zahl 10·46 doch einen auf ein bis zwei Hundertstel genauen Mittelwert des Schmelzpunktes der Schwefelsäure dar, der allen kryoskopischen Versuchen zugrunde gelegt werden darf. Mit diesem Werte stimmen auch die ältesten Angaben von Marignac[1]), sowie die von R. Pictet[2]) zu 10·5° sehr gut überein. Knietsch[3]) gab ihn zuerst für technisch reines Monohydrat zu

[1]) Ann. Chim. Phys. **39**, 184.
[2]) Compt. rend. **119**, 642.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4100.

10·0° an, hat aber später nach einer Mitteilung Bredigs[1]) für „reinste" Säure 10·43° gefunden. Wenn ihn aber andere Autoren weit tiefer angegeben haben, so können sie nur eine nicht absolute Säure zu diesen Bestimmungen verwandt haben.

Reines Monohydrat zeigt im Unterschiede zu einer etwas wasserhaltigen oder anhydridhaltigen Säure keine starke Unterkühlungstendenz. Es lässt sich z. B. im Gefriergefäss beim Rühren in der Regel bei 10·2—10·3° (also nur etwa 0·2° unter dem Schmelzpunkt) zum Erstarren bringen und kristallisiert alsdann in langen Nadeln, die die umgerührte Flüssigkeit als dichter Brei erfüllen. Beim langsamen ungestörten Erstarren grösserer Mengen im zugeschmolzenen Kolben bildet es grosse, dicke, ausgezeichnet schöne, dem Kandiszucker oberflächlich ähnliche Kristalle. Dass es an der Luft „stark" raucht, was nach Domke und Bein[2]) für synthetisches Monohydrat gilt, wäre aber für das kryoskopisch reine Monohydrat zuviel gesagt, da letzteres nur sehr schwach raucht und auch bei anhaltendem Durchleiten von trockener Luft nur sehr langsam etwas Trioxyd verliert. Dies geht aus folgendem Versuch hervor: 90 g einer Säure vom maximalen Schmelzpunkt hatten im Gefrierapparat durch einen trockenen Luftstrom nach etwa zwei Stunden an das vorgelegte Wasser eine durch Baryumchlorid gerade noch deutlich nachweisbare Menge von Trioxyd abgegeben und den Schmelzpunkt um 0·08° erniedrigt; letzteres zugleich als ein Zeichen dafür, dass die Säure nicht Anhydrid als solches gelöst enthielt, da in diesem Falle durch dessen Entfernung der Gefrierpunkt des Rückstandes hätte steigen müssen. Die Angabe von Domke und Bein, dass eine 99·8%ige Säure den höchsten Schmelzpunkt besitze, kann also nicht zutreffend sein. Dies geht auch daraus hervor, dass man absolute Schwefelsäure nicht nur kryoskopisch, sondern auch elektrisch durch Leitfähigkeitsbestimmungen bereiten kann, und dass beide Methoden zu demselben Ergebnis führen. Denn wie die Vergleichsversuche in dem ebenfalls später zu besprechenden Leitfähigkeitsapparat ergaben, geht das Leitvermögen einer noch etwas anhydridhaltigen Säure, deren Schmelzpunkt nach den obigen Versuchen durch Wasserzusatz bis zum Maximum steigt, umgekehrt in gleichem Masse zurück und erreicht ein Minimum für die Säure vom Schmelzpunkt 10·46°. Von da ab steigt durch weitern Wasserzusatz die Leitfähigkeit wieder, während der Schmelzpunkt sinkt.

Die Schwefelsäure vom Schmelzpunktsmaximum und Leitfähigkeitsminimum ist also die absolute Säure.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 460 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 142 (1905).

Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nach öfters wiederholten, später genauer anzuführenden Versuchen im Minimum = 0·0097; hieraus ergibt sich ihr elektrischer Widerstand, bezogen auf 1 qcm Querschnitt und 1 cm Elektrodenabstand zu 103 Ohm. Gleich dem Schmelzpunkt wird auch die Leitfähigkeit schon durch sehr geringe Mengen von Wasser oder Anhydrid sehr stark beeinflusst, und zwar stark gesteigert. Genaueres findet sich in dem Abschnitt II, über Leitfähigkeitsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure.

Die molekulare Schmelzwärme W des Monohydrats war deshalb möglichst genau zu ermitteln, weil sie mit der molekularen Gefrierpunktsdepression C durch die bekannte van't Hoffsche Gleichung:

$$C = \frac{0{\cdot}0198 \,.\, T^2}{W}$$

verknüpft und somit für die Bestimmung von Molekulargewichten in absoluter Schwefelsäure notwendig ist. Wie Dammer[1]) zitiert, „ist nach Berthelot[2]) die Schmelzwärme des festen Hydrats = 0·43 Kal.“, eine Angabe, die zugleich mit der etwas undeutlichen Fassung der Originalarbeit anfangs zu der Annahme verleitete, dass dieser Wert die molekulare Schmelzwärme darstelle. Wenn man dieselbe auf die übliche Einheit der kleinen Kalorie bezieht, so würde sie also 43 kal. betragen. Da sich aber hieraus die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $C = 36{\cdot}9$ berechnet und durch Einsetzung dieser Zahl in die bekannte Formel zur Berechnung von Molekulargewichten $M = \frac{100 \,.\, g \,.\, C}{G\,(t - t')}$ gerade für unverändert in Schwefelsäure gelöste Stoffe ganz abnorm kleine Molekulargewichte erhalten werden würden, so kann die obige Zahl, was im „Dammer“ nicht angegeben ist, nur die äquivalente Schmelzwärme der Säure bedeuten; die molekulare Schmelzwärme würde somit nach Berthelot $\frac{43}{2} = 21{\cdot}5$ kal. betragen. Doch ist auch dieser Wert nicht ganz richtig. Berechnet man nämlich nach den unten ausführlich besprochenen kryoskopischen Versuchen an zahlreichen, chemisch zum Teil recht verschiedenen Stoffen, die sicher unverändert und monomolekular in Schwefelsäure gelöst sind, mit Hilfe der bekannten Molekulargewichte die molekulare Gefrierpunktserniedrigung C, so ergibt sich als Mittelwert einer ganzen Reihe sorgfältigst angestellter Beobachtungen:

---

[1]) Handb. d. anorg. Chem. I, 637.

[2]) Compt. rend. **78**, 716.

$$C = \frac{M.g(t-t')}{G.100} = 70{\cdot}02,$$

und aus diesem Werte durch Umkehrung der van't Hoffschen Formel die molekulare Schmelzwärme der Schwefelsäure:

$$W = \frac{0{\cdot}0198 \,.\, T^2}{C} = 22{\cdot}94 \text{ kal.}$$

Dass diese indirekt gefundene Zahl richtig ist, ist auch direkt bestätigt worden, und zwar durch R. Knietsch, der meiner Bitte um erneute exakte Bestimmung der Schmelzwärme bereits im Juli 1903 freundlichst entsprochen hat. Wegen des leider inzwischen erfolgten Hinscheidens dieses ausgezeichneten Forschers glaube ich, seine brieflichen Mitteilungen hierüber wörtlich anführen zu sollen:

„Bei der Bestimmung der Schmelzwärme schlugen wir folgenden Weg ein: Zunächst wurde die Lösungswärme des Monohydrats zwischen 22 und 23° bestimmt und unter Berücksichtigung aller Korrekturen zu zu 186·71 kal. pro 1 g gefunden. Alsdann bestimmten wir die Lösungswärme wiederum zwischen 22 und 23° von festem Monohydrat, welches aber auf 0 bis + 1° abgekühlt war, und fanden 161·37 kal.

In der Differenz dieser beiden Zahlen ist enthalten:

1. die Schmelzwärme des Monohydrats,
2. die Abkühlung des Kalorimeters, verursacht durch die Erwärmung des festen Monohydrats von 0° bis zu seinem Schmelzpunkt.

Da die spezifische Wärme des festen Monohydrats noch nicht bekannt und direkt schwierig bestimmbar ist, führten wir eine zweite Bestimmung der Lösungswärme des festen Monohydrats bei + 23° aus, bei welcher das Monohydrat aber auf — 20° abgekühlt war. Wir erhielten eine dritte Zahl, 156·01, und konnten nun zwei Gleichungen aufstellen, aus welchen sich die spezifische Wärme des festen Monohydrats im Intervall von — 20° bis zum Schmelzpunkt zu 0·2665 ergab, und woraus dann die Schmelzwärme zu 22·82 kal. festgestellt wurde."

Diese Zahl stimmt mit der meinigen (22·94 kal.) sehr gut überein; die von Berthelot (21·5 kal.) ist also zweifellos zu klein. — Wenn im folgenden die Molekulargewichte nur mit Hilfe der von mir gefundenen Zahl berechnet worden sind, so ist dies deshalb geschehen, weil viele Versuche und Rechnungen schon vor Ausführung des Versuches von Knietsch vollendet waren.

A. Molekulargewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure.

Apparat.

Bei der Konstruktion eines geeigneten, gut funktionierenden und bequem zu handhabenden Apparates waren, namentlich wegen der grossen Hygroskopizität des Monohydrats, einige Schwierigkeiten zu überwinden. Dass der ursprüngliche Beckmannsche Apparat und dessen verschiedene Modifikationen sich für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Schwefelsäure nicht eignen, ist vom Autor selbst bereits hervorgehoben und, wie nicht anders zu erwarten, völlig bestätigt worden; auch bei aller Vorsicht stellte sich das Thermometer beim Gefrierpunkte nie scharf, bzw. konstant ein; auch dann nicht, als durch den Apparat trockene Luft geleitet wurde, um die Anziehung von Wasser möglichst zu verhindern. Ebenso war das Rühren im luftdicht abgeschlossenen Apparat auf elektromagnetischem Wege[1]) kaum anzuwenden, weil ein automatisch rührender Nickelzylinder von der Säure langsam angegriffen, ein Platinzylinder aber nicht magnetisch werden würde. Ausserdem wäre beim Arbeiten auf die gewöhnliche Weise eine Berührung der Säure mit der Luft und damit eine Anziehung von Wasser unvermeidlich. Der im folgenden beschriebene Apparat ist zuerst von Dr. E. Moufang auf meine Anregung konstruiert und sodann noch von Dr. M. Lehmann verbessert worden; er genügt allen Anforderungen; ist relativ einfach, bequem zu handhaben, gestattet ein rasches Arbeiten und liefert genügend genaue Resultate.

Zur Bereitung, Aufbewahrung und direkten Verwendung der nach obiger Vorschrift herzustellenden absoluten Schwefelsäure dient eine aus säurefestem Glase gefertigte Woulffsche Flasche von etwa $2^1/_2$ Litern Inhalt. Der eine Tubus kommuniziert durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche mit der Luft; der andere Tubus führt mittels eines bis auf den Boden der Flasche reichenden, zweimal rechtwinklig gebogenen und oben mit Glashahn verschliessbaren Glasrohres unter Luftabschluss zu einer Bürette, die zur Abmessung der in den Gefrierapparat einzuführenden Schwefelsäuremengen bestimmt ist. Dieselbe war anfangs mit dem Gefrierapparat durch Gummistopfen zu einem Ganzen verbunden. Hierdurch war zwar die Luftfeuchtigkeit vollständig ausgeschlossen, der Apparat aber etwas unbeweglich und unhandlich geworden, was sich namentlich bei der Erschütterung durch das mecha-

[1]) E. Beckmann, Diese Zeitschr. **21,** 239 (1896).

nische Rühren unliebsam bemerkbar machte. Es zeigte sich aber, dass man fast ebenso genau, aber viel bequemer arbeiten kann, wenn man den eigentlichen Gefrierapparat vom Reservoir und der Messvorrichtung ganz abtrennt und einfach die untere Mündung der Bürette sofort nach dem Gebrauch durch ein kleines Reagensrohr mit Gummistopfen verschliesst. Die Bürette trägt am obern Ende ein rechtwinklig nach oben gebogenes Ansatzrohr, dem sich ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes zweites Rohr anschliesst, das einen Gummischlauch mit Mundstück zum Ansaugen trägt. Somit kann man die Säure nach Öffnen des Glashahnes im Heberrohr durch vorsichtiges Ansaugen in die Bürette überhebern und darin ohne merkliche Veränderung aufbewahren, bis man das bestimmte Volumen in den Gefrierapparat entleert.

Die Säure im Reservoir mit einer Schicht weissen Vaselinöles zu bedecken, was für gewisse andere Versuche empfohlen worden ist, erwies sich hier aus verschiedenen Gründen nicht als zweckmässig und auch nicht als nötig.

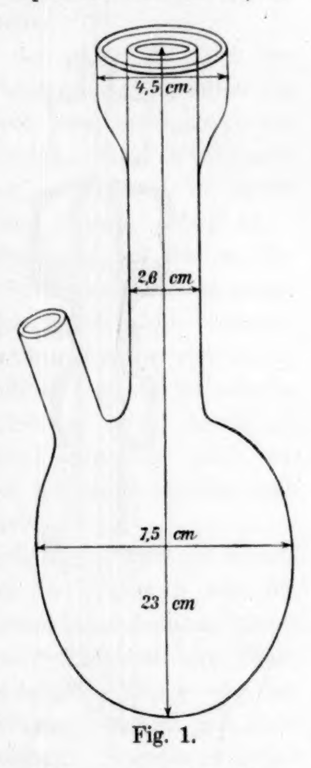


Fig. 1.

Das Gefriergefäss (Fig. 1) hat eine von der üblichen Form abweichende Gestalt. Der untere, birnenförmige Teil hat die in der Zeichnung angegebenen Dimensionen und einen seitlichen Stutzen, durch den die Säure aus der Bürette nach Einfügen eines zur Dichtung dienenden Gummistopfens einläuft. Nach der Füllung wird der Stutzen durch einen andern Gummistopfen, der in der Bohrung einen Impfstift trägt, verschlossen. Form und Grösse des Gefässes sind dadurch bestimmt worden, dass die in der Bürette abgemessene Monohydratmenge (35 oder höchstens 50 ccm) im Gefriergefäss das Quecksilberreservoir des Thermometers völlig bedeckt, und dass von der zu untersuchenden Substanz nicht etwa gewisse Mengen beim Einführen irgendwo hängen bleiben, ohne beim Rühren in das Lösungsmittel zu gelangen. Der etwa 15 cm lange Hals trägt oben eine 2 cm hohe Glasrinne, die zur Aufnahme des als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilbers dient. In diese Rinne passt, leicht drehbar, die Rührvorrichtung, bestehend aus einem gebohrten, oben und unten doppelwandigen Hartgummistück (Fig. 2), dessen lichte Weite

gleich der des Thermometers ist, und dessen unterer Innenwand der spiralig gewundene, ziemlich massige Platinrührer fest eingefügt ist. Wie sich aus der Gesamtansicht des Apparates nach Fig. 3 ergibt, wird durch die innere Bohrung des Hartgummistücks das in $^1/_{100}$ Grade geteilte Beckmannsche Thermometer gesteckt und mittels einer Glashaube (dem obern Teile eines abgesprengten kleinen Pul-

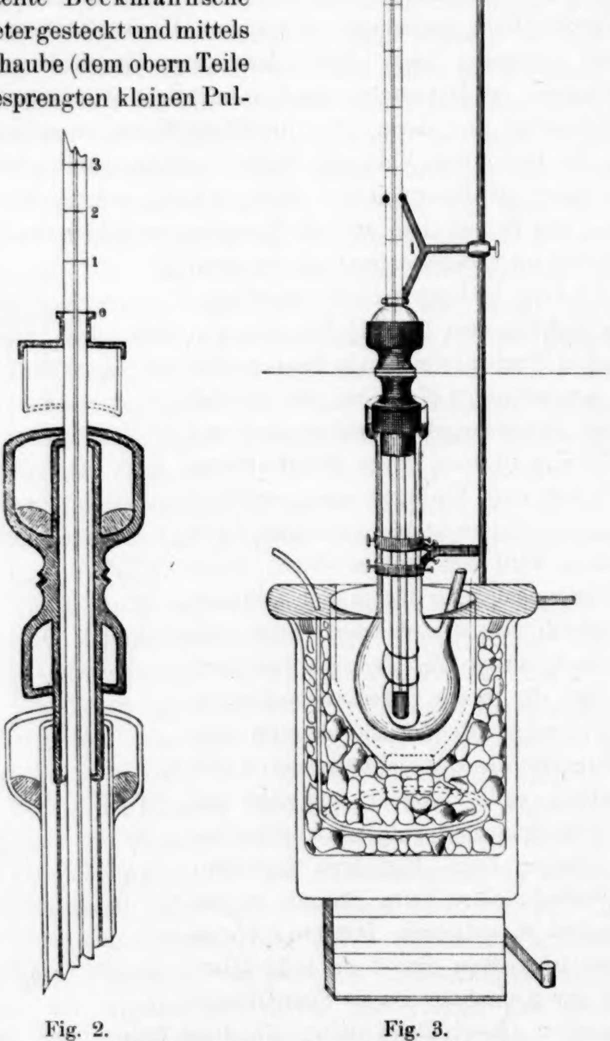


Fig. 2. Fig. 3.

verglases) in die obere Rinne des Hartgummistückes lose eingepasst, wobei die Abdichtung wiederum durch Quecksilber geschieht. Das Thermometer

wird in einem Stativ durch eine Doppelklammer festgehalten, wobei das Hartgummistück samt Platinrührer jedoch leicht drehbar bleibt. Die Drehung wird zweckmässig durch zwei sich gegenüberstehende Turbinen mittels Transmissionsriemen besorgt, indem das Quecksilber zugleich als Schmiermittel wirkt.

Das kleine seitliche Ansatzrohr am Gefriergefäss (Fig. 1) dient nicht nur zum Einbringen des Monohydrats aus der Bürette, sondern auch zum Einführen der meist in Pulverform verwandten festen Substanz und endlich zum Einführen eines Impfstiftes, um zu starke Überkühlung des Lösungsmittels zu vermeiden. Zu dem Zwecke hält man etwas erstarrtes Monohydrat in einem kleinen Reagensröhrchen bereit, in dem ein gleich grosser Impfstift mit Gummistopfen steckt, so dass durch blosses Austauschen der beiden Stopfen, bzw. Impfstifte das Gefriergefäss kaum eine Sekunde geöffnet bleibt, und die Anziehung von Wasser aus der Luft vernachlässigt werden kann.

Der Kühlmantel hat dieselbe Form wie der untere Teil des Gefriergefässes und ist so viel grösser, dass zwischen den Glasteilen ein Abstand von etwa 1 cm besteht. Er wird durch eine Gummikappe mit dem innern Gefriergefäss wasserdicht verbunden. Der Kühlmantel steht in einem Becherglas mit reinem Eiswasser und dieses wiederum in einem Elementenglas, das mit Eisstücken und Wasser gefüllt ist.

Selbstverständlich sind alle Teile des Apparates vor der in Gebrauchnahme sorgfältigst durch Erhitzen auf 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator zu trocknen. Die Gummistopfen haben noch vorsichtshalber einen dünnen Wachsüberzug. Das Zusammenstellen des Apparates hat sehr exakt zu erfolgen; es ist namentlich darauf zu achten, dass die Rührvorrichtung während des Umdrehens leicht beweglich bleibt, und der eigentliche Rührer, d. h. die Platinspirale nicht am Thermometer reibt. Sonst bietet das Arbeiten mit dem Apparat nach einiger Übung nicht die geringste Schwierigkeit.

Die Bereitung der kryoskopisch reinen Schwefelsäure ist bereits oben (auf S. 258) kurz angedeutet. Aus der in Tröpfchen von bestimmtem Gewicht sukzessive bis zum Schmelzpunktsmaximum hinzugefügten Wassermenge berechnet man den Anhydridgehalt der Säure und verdünnt danach die im Reservoir befindliche Menge von bekanntem Gewicht, jedoch nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer mässig verdünnten Säure von bekanntem Gehalt. Hierdurch erhält man eine fast absolute Säure etwa vom Schmelzp. 10·42—10·44°, die trotz dieses etwas zu niedrigen Schmelzpunktes doch erfahrungsgemäss direkt zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt werden kann, wenn

man folgendes berücksichtigt. Eine solche Säure kann entweder noch Spuren von Anhydrid oder Spuren von Wasser enthalten. Diese beiden Begleiter sind aber von sehr verschiedener Bedeutung bei der Bestimmung des Molekulargewichtes. Die Genauigkeit der Methode wird durch kleine Mengen des indifferenten Wassers nicht, aber selbst durch Spuren des Anhydrids wegen dessen chemischen Wirkung auf den gelösten Stoff fast stets sehr erheblich beeinflusst. Man findet in letzterm Falle, wie bereits oben hervorgehoben, stets zu hohe Anfangswerte. Es ist deshalb bei den Bestimmungen entweder nach obigem Verfahren eine bereits etwas wasserhaltige Säure herzustellen und zu verwenden, was natürlich zweckmässiger ist — oder es sind, wenn sich bei portionenweisem Eintragen des zu untersuchenden Stoffes erst abnorm hohe, dann aber fast konstante Werte des Molekulargewichtes ergeben, diese Anfangswerte aus derartigen Versuchsreihen als fehlerhaft auszuschalten.

Verhalten verschiedenartiger Stoffe gegen absolute Schwefelsäure.

Den kryoskopischen Versuchen, aus denen der Molekularzustand der in Schwefelsäure gelösten Stoffe abzuleiten ist, seien einige allgemeinere Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Körperklassen gegen Schwefelsäure als Lösungsmittel vorausgeschickt; hierbei wird natürlich von solchen Stoffen abgesehen, die durch Schwefelsäure total zersetzt oder tief eingreifend verändert werden. Viele, namentlich anorganische Stoffe, sind in absoluter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder so wenig löslich, dass sie überhaupt nicht in solcher Lösung untersucht werden konnten. Hierher gehören bekanntlich die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, aber auch verschiedene starke Sauerstoffsäuren wie gewöhnliche und Metaphosphorsäure und Säureanhydride wie Jodpentoxyd, Chromtrioxyd und Tellurdioxyd; endlich auch solche Stoffe, die von siedender Säure reichlich aufgenommen werden, wie Arsentrioxyd nach E. Beckmann[1]) und Merkurichlorid, das man bekanntlich aus heisser Säure unverändert umkristallisieren kann. Von organischen Stoffen sind als solche unlöslich nicht nur die Paraffine und ihre Halogenderivate (darunter auch Perchloräthan), sondern auch alle Benzolkohlenwasserstoffe nebst ihren Homologen und und ihren Halogenderivaten im Gegensatz zu den später ausführlich zu behandelnden Nitrokohlenwasserstoffen, ferner auch Tribrom- und Trichlorphenol. Denn wenn auch viele Benzolkohlenwasserstoffe und Phenole

[1]) Diese Zeitschr. 53, 129 (1907).

von Schwefelsäure aufgenommen werden, so werden sie doch hierbei stets chemisch verändert, und zwar meist sulfuriert; und diejenigen Benzolderivate, die sich nicht sulfurieren lassen, wie z. B. Hexachlorbenzol, Hexamethylbenzol oder die bei gewöhnlicher Temperatur nicht sulfuriert werden wie Trichlorphenol, werden eben auch nicht von Schwefelsäure gelöst. — Anscheinend unverändert gelöst, oder vielmehr nach Entfernung der Schwefelsäure oder durch Wasserzusatz unverändert wiedererhalten werden auch nur wenig anorganische Stoffe, z. B. Tellur, manche Sulfate und anorganische Säuren; wohl aber zahlreiche organische Stoffe, z. B. fast alle organischen Carbon- und Sulfonsäuren, Amine und andere stickstoffhaltige Stoffe wie Cyanursäure und ihre Derivate, gewisse Säureester und Äther usw. Doch werden auch diese meist nur unter Veränderung in Schwefelsäure gelöst, da sie abnorm kleine Molekulargewichte ergeben und die Leitfähigkeit des Lösungsmittels erhöhen. Nur eine ganz kleine Zahl von Stoffen ist unverändert in dem Sinne gelöst, dass sie in Schwefelsäure normale Molekulargewichte und keinen oder fast keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit besitzen, nämlich: Trichloressigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, Säureanhydride wie Phtalsäureanhydrid, ferner Dimethylsulfat und Polynitrobenzole. Hiermit ist natürlich aber nicht gesagt, dass auch diese Stoffe sämtlich unverändert als solche gelöst seien. Im Gegenteil ist für einige derselben die Annahme einer Verbindung mit Schwefelsäure unabweislich und für andere wenigstens so wahrscheinlich, dass man aus diesen und auch andern, später anzugebenden Gründen zu der Ansicht gelangt, dass höchstwahrscheinlich alle in Schwefelsäure gelösten Stoffe in Form von lockern Schwefelsäureverbindungen in dieser Lösung enthalten sind, und dass die meisten Stoffe sich in Schwefelsäure deshalb nicht lösen, weil sie sich nicht mit ihr verbinden können. — Somit ist die Annahme, dass die Löslichkeit zweier Stoffe überhaupt eine gewisse chemische Verbindungsfähigkeit, eine Bildung lockerer Associationsprodukte voraussetze, für diesen Fall besonders unabweislich.

Bestimmung der molekularen Schmelzpunktsdepression (C) und Schmelzwärme (W) der absoluten Schwefelsäure.

Zur Bestimmung dieser wichtigen, bisher noch unbekannten Grössen konnten natürlich nur die eben erwähnten Stoffe dienen, die in obigem Sinne unverändert in Schwefelsäure löslich sind. Die hierfür erforderliche Annahme, dass diese Stoffe wirklich mit normalem Molekulargewicht, also unzersetzt und undissociiert gelöst sind, ist berechtigt und bewiesen: erstens dadurch, dass, wie im zweiten Teile gezeigt werden

wird, gerade nur diese Stoffe das Leitvermögen der absoluten Schwefelsäure nicht verändern, es also nicht, wie alle übrigen, steigern; zweitens dadurch, dass (worauf oben bereits hingewiesen wurde) die mittels dieser Stoffe berechnete molekulare Schmelzpunktsdepression (22·94) fast genau zu demselben Werte der latenten Schmelzwärme führte, den R. Knietsch durch direkte Bestimmung gefunden hat (22·82). — Meine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Mol.-Gew.	Gewicht der H_2SO_4 g	Gewicht der Substanz g	Schmelzpunkts-depression Δ	Molekulare Schmelzpunkts-depression C	Schmelzwärme W
Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$	213	64	0·2488	0·126°	69·04	23·29
		„	0·5138	0·261	69·25	23·22
		91·2	0·2086	0·074	68·91	23·34
Trinitrotoluol, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$	227	61	0·2508	0·127	70·12	22·93
		„				
Dinitromesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	210	64	0·2140	0·113	70·97	22·66
		„	0·4506	0·238	71·00	22·65
		„	0·6598	0·350	71·30	22·55
Trinitrophenol, $C_6H_2OH(NO_2)_3$	229	64	0·5064	0·240	69·46	23·15
		„	0·7388	0·350	69·43	23·16
		„	1·1522	0·549	69·84	23·06
Trichloressigsäure, CCl_3COOH	163·5	64	0·7214	0·470	68·18	23·58
		„	1·0986	0·720	70·18	22·91
		„	1·3892	0·913	68·78	23·92
Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4(CO)_2O$	148	94·7	0·2260	0·120	74·42	21·61
		„	0·6186	0·314	71·15	22·60
		64	0·2490	0·173	65·81	24·44
		„	0·5704	0·412	68·42	23·50
		60	0·1330	0·102	68·10	23·61
		„	0·2916	0·223	67·91	23·71
Oxalsäure (wasserfrei), $C_2H_2O_4$	90	90	0·0771	0·065	68·27	23·56
		„	0·2868	0·251	70·89	22·68
Dimethylsulfat, $(CH_3)_2SO_4$	126	91·6	0·0638	0·040	72·36	22·22
		„	0·2850	0·173	70·06	22·95
		„	0·5294	0·320	69·77	23·05
		„	0·9692	0·598	71·22	22·58
	At.-Gew.					
Tellur	127·6	60	0·1576	0·150	72·87	22·07
		„	0·2418	0·230	72·82	22·08
				Mittel	70·02	22·94

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Stoffe, die unverändert, bzw. mit normalem Molekulargewicht gelöst werden,

sind dem entsprechend, gemäss der vorstehend bereits gegebenen Übersicht nur in sehr kleiner Zahl vorhanden; auch von diesen sind die

einen sicher, die andern wenigstens höchst wahrscheinlich in Form von Schwefelsäure-Additionsprodukten, also von „gepaarten" Schwefelsäuren gelöst. Hierher gehören natürlich auch die sämtlichen in vorstehender Tabelle bereits enthaltenen Körper, die wegen ihrer Reinheit und sonstigen Eigenschaften als besonders geeignet zur Bestimmung von C und W gewählt worden sind. Dennoch seien auch diese nebst einigen daselbst nicht aufgenommenen Stoffen nochmals bei der umgekehrten Berechnungsweise, also bei der Bestimmung der Molekulargewichte aus den als gegeben angenommenen Werten von C und W angeführt, um damit nachzuweisen, dass diese Methode recht gute Übereinstimmung zwischen den bekannten und den in schwefelsaurer Lösung gefundenen Molekulargewichten ergibt, sobald nur alle Veränderungen ausgeschlossen sind, die zur Bildung von Zersetzungsprodukten oder von Ionen führen.

Anorganische Stoffe. Hierher gehören Tellur und vermutlich auch Selen, das aber nicht untersucht wurde; ferner Selendioxyd und, wie bekannt, Schwefeltrioxyd.

Tellur. Atomgewicht = 127·6.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
60	0·1576	0·150°	122·6
„	0·2418	0·230	122·7

Das Molekulargewicht dieses Elements fällt also in der schwefelsauren Lösung fast zusammen mit seinem Atomgewicht. Dass aber diese tiefrote Flüssigkeit nicht Telluratome als solche gelöst enthält, ist schon wegen der bekannten Verbindungsfähigkeit des Schwefels mit Schwefeltrioxyd zu blauem Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, ausgeschlossen. Trotzdem kann aber eine dieser Schwefelverbindung S_2O_3 analoge Tellurverbindung $TeSO_3$ beim Lösen von Tellur in Schwefelsäure nicht gebildet werden, da hierbei Wasser entstehen müsste:

$$Te + H_2SO_4 = TeSO_3 + H_2O,$$

Wasser aber, wie sogleich gezeigt werden wird, eine sehr starke Schmelzpunktsdepression hervorruft. Daher kann nur eine diesem Anhydrid entsprechende, rein additiv gebildete Tellurschwefelsäure, $Te(H_2SO_4)_n$, in der roten Lösung vorhanden sein. Nähere Aufschlüsse können natürlich nur von einer genauern Untersuchung dieser Lösung erwartet werden.

Selendioxyd, SeO_2, Mol.-Gew. = 111,

löst sich zwar reichlich, aber nur sehr langsam in Schwefelsäure, da sich die eingebrachte Substanz sofort mit einer Hydrogelschicht umkleidet und in grössern oder kleinern Brocken an Rührer, Thermo-

meter und Gefässwand anklebt. Es war darum nicht gut möglich, mehr als eine Bestimmung auszuführen:

g H_2SO_4	g SeO_2	Δ	Mol.-Gew.
91·1	0·4154	0·271°	117·7

Über den wirklichen Zustand des Selendioxyds in absoluter Schwefelsäure lässt sich natürlich ebenfalls noch nichts bestimmtes aussagen.

Schwefeltrioxyd, $SO_3 = 80$ (Pyroschwefelsäure) gehört annähernd ebenfalls zu der Gruppe der monomolekular und nur wenig dissociiert gelösten Substanzen. Selbstverständlich konnte nicht reines Anhydrid oder reine Pyrosäure zum reinen Monohydrat hinzugefügt, sondern es musste umgekehrt und indirekt verfahren werden. Einer anhydridhaltigen Säure, deren Schmelzpunkt etwa 2° unter dem der absoluten Säure lag, wurden gewogene Mengen Wasser (in der später beim Wasser angegebenen Weise) tropfenweise hinzugefügt und die dadurch hervorgebrachte Schmelzpunktserhöhung bestimmt. Da durch das Wasser SO_3 in H_2SO_4 übergeführt wird, so ist die Schmelzpunktsdifferenz tatsächlich auf die dem hinzugefügten Wasser äquivalente Menge von Schwefeltrioxyd zurückzuführen und dem entsprechend zu berechnen. — Derartige Versuche wurden sehr zahlreich ausgeführt, um nach der vorstehend bereits beschriebenen Methode aus anhydridhaltiger Säure absolutes Monohydrat zu bereiten. Von diesen Versuchen seien nur zwei Serien ausgewählt:

	g H_2SO_4	g H_2O	entspr. g SO_3	Δ	Mol.-Gew. für SO_3
I.	50·1	0·0276	0·1226	0·227°	75·7
	„	0·0296	0·1316	0·238	77·4
II.	55·1	0·0290	0·1298	0·228	72·4
	„	0·0282	0·1253	0·220	72·4
	„	0·0274	0·1220	0·210	73·9
	„	0·0262	0·1165	0·208	71·2
	„	0·0594	0·2640	0·437	76·8

Schwefeltrioxyd, oder richtiger Pyroschwefelsäure, ist also diesen Bestimmungen zufolge in schwefelsaurer Lösung monomolekular. Dennoch deuten die regelmässig etwas zu kleinen Werte des Molekulargewichts bereits auf eine geringe Zunahme der Ionenkonzentration, also darauf, dass Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure etwas stärker dissociiert, also eine etwas stärkere Säure ist, als die Schwefelsäure selbst; eine Annahme, die durch die später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt werden wird.

Organische Stoffe lieferten namentlich aus der Gruppe der Polynitrobenzole sehr geeignete Objekte für den Nachweis, dass die Methode

auch für Kohlenstoffverbindungen ebenso genaue Werte des Molekulargewichts liefert, wie die andern kryoskopischen Methoden.

Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$. Mol.-Gew. = 213.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
64	0·2488	0·126°	216
„	0·5138	0·261	215
91·2	0·2086	0·074	216

Trinitrotoluol, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$. Mol.-Gew. = 227.

61	0·2508	0·127°	227

Dinitromesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$. Mol.-Gew. = 210.

64	0·2140	0·113°	207
„	0·4506	0·238	207
„	0·6598	0·350	206

Trinitroxylol ist nicht zu untersuchen, da es sich in Schwefelsäure kaum löst.

Mononitrobenzole verhalten sich anders und sind deshalb erst später zu behandeln. Dafür sind aber sehr stark saure Nitrophenole in Schwefelsäure unverändert und namentlich auch undissociiert löslich; z. B.:

Trinitrophenol, $C_6H_2OH(NO_2)_3$. Mol.-Gew. = 229.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
64	0·5064	0·240°	231
„	0·7388	0·350	231
„	1·1522	0·549	230

Die in wässeriger Lösung gelbe, sehr stark dissociierte Pikrinsäure ist also in Schwefelsäure völlig undissociiert und so gut wie farblos, also als echtes Trinitrophenol gelöst.

Auch die stärksten organischen Carbonsäuren verhalten sich analog:

Trichloressigsäure, CCl_3COOH. Mol.-Gew. = 163·5.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
64	0·7214	0·470°	168
„	1·0986	0·720	163
„	1·3892	0·913	166

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Mol.-Gew. = 90.

90	0·0771	0·065°	92
„	0·2868	0·251	89

Dass diese in wässeriger Lösung sehr weitgehend ionisierten Säuren, deren Dissociationskonstanten durch Leitfähigkeit allein kaum mehr bestimmt werden können, von Schwefelsäure undissociiert gelöst werden, kann nicht wundernehmen, da die absolute Schwefelsäure im Gegensatz

zum Wasser zufolge ihrer erheblichen Leitfähigkeit bereits an sich viel H-Ionen enthält und daher die Bildung von H-Ionen aus viel schwächeren Säuren zurückdrängen, bzw. verhindern wird.

Die schwachen organischen Säuren (mit noch bequem direkt bestimmbaren Dissociationskonstanten) verhalten sich anders; sie ergeben viel kleinere Werte, werden also nicht unverändert gelöst und können daher erst später behandelt werden.

Normal verhält sich aber von Säureanhydriden:

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4.C_2O_3$. Mol.-Gew. = 148.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
95	0·0226	0·110°	139
„	0·6186	0·314	145
64	0·2490	0·173	157
„	0·5704	0·412	151
60	0·1330	0·102	152
„	0·2916	0·223	153

Von andern organischen Stoffen wird

Trichlormethylsulfonchlorid, $CCl_3.SO_2Cl$, Mol.-Gew. = 218, zwar anscheinend unverändert gelöst, aber zufolge des erheblich zu niedrig gefundenen Molekulargewichts hierbei langsam partiell zersetzt.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
60	0·2736	0·175°	182

Normal und unverändert löslich ist endlich auffallenderweise

Dimethylsulfat, $SO_2(OCH_3)_2$. Mol.-Gew. = 126.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.
91·6	0·0638	0·040°	122
„	0·2850	0·173	126
„	0·5294	0·320	126
„	0·9692	0·598	124

Die eigentlich zu erwartende Umsetzung mit der Schwefelsäure zu Methylschwefelsäure: $SO_4(CH_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,SO_4CH_3H$ tritt also nicht ein, da in diesem Falle das Molekulargewicht mindestens halb so gross, wahrscheinlich aber infolge von partieller Dissociation der Methylschwefelsäure sogar noch kleiner gefunden worden wäre. So wird auch durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder Dimethylsulfat abgeschieden.

II. Stoffe, die unter Bildung von Ionen gelöst werden.

Die meisten anorganischen und organischen Stoffe geben in absoluter Schwefelsäure viel tiefere Depressionen, also anscheinend abnorm kleine Molekulargewichte, auch wenn sie unverändert gelöst zu sein scheinen, also nach Entfernung der Schwefelsäure unverändert zurück-

erhalten werden; sie verhalten sich also gegen Schwefelsäure ähnlich wie Elektrolyte gegenüber Wasser und werden daher in schwefelsaurer Lösung entweder mehr oder minder vollständig ionisiert enthalten sein oder mit der Schwefelsäure zu dissociierten Verbindungen zusammentreten. Hierher gehören und sollen in gleicher Reihenfolge behandelt werden:

1. Wasser.
2. Stoffe, die als saure Sulfate gelöst werden.
   a. Sulfate der Alkalimetalle und des Ammoniums; organische Basen und fast sämtliche organische Ammoniakderivate.
   b. Sulfate mehrwertiger Metalle, bzw. Elemente.
3. Organische Sauerstoffverbindungen vom Verhalten des Wassers: Alkohole, Äther, Ester, schwache organische Carbonsäuren.
4. Organische Verbindungen von abweichendem Verhalten: Triarylcarbinole, polymere Aldehyde, sehr starke organische Säuren.
5. Stärkste anorganische Säuren.
6. Stoffe, die in der Lösung glatt verändert oder depolymerisiert werden.

1. Wasser, H_2O. Mol.-Gew. = 18.

Das Verhalten des Wassers ist so eigenartig und zugleich so typisch für alle unter Ionenbildung löslichen Stoffe, dass es ausführlicher betrachtet werden muss. Aus den mehr als hundert Bestimmungen, die in ganzen Serien ausgeführt wurden, um jeden Irrtum auszuschliessen, seien nur einige als Beispiele herausgegriffen. Das Wasser wurde tropfenweise aus einer Beckmannschen Tropfpipette zugefügt, die genauen Mengen aber durch Zurückwägen ermittelt; das Gewicht eines Tropfens Wasser betrug im Mittel 0·04 g.

H_2SO_4	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	H_2SO_4	Substanz	Δ	Mol.-Gew.
111 g	0·0411 g	0·235°	11·0	91 g	0·0438 g	0·286°	11·8
„	0·0825 „	0·465°	11·2	„	0·0882 „	0·586°	11·6
„	0·1235 „	0·680°	11·5	„	0·1314 „	0·886°	11·4
„	0·1649 „	0·915°	11·4	„	0·1718 „	1·171°	11·3
„	0·2072 „	1·175°	11·1	„	0·2660 „	1·938°	10·5
„	0·2492 „	1·415°	11·1	„	0·3074 „	2·233°	10·6
„	0·3310 „	1·865°	11·2	„	0·3496 „	2·406°	11·1
„	0·4585 „	2·605°	11·0	„	0·3932 „	2·677°	11·3
112 g	0·0406 „	0·250°	10·2	91 g	0·0582 „	0·372°	12·0
„	0·0804 „	0·468°	10·2	„	0·0996 „	0·650°	11·8
„	0·1212 „	0·700°	10·8	91 g	0·0402 „	0·270°	11·4
„	0·1658 „	0·952°	11·0	„	0·0828 „	0·579°	11·0
„	0·2098 „	1·210°	11·0				

Alle diese und zahllose andere übereinstimmende, hier nicht angeführte Bestimmungen zeigen also zweifellos folgendes:

Wasser erscheint in absoluter Schwefelsäure nicht unverändert, also nicht etwa als undissociiertes Hydrat, H_4SO_5[1]), gelöst, sondern mit einem Molekulargewicht, das scharf stets etwas unter dem Zweidrittelwert (12) des eigentlichen Molekulargewichts (18) liegt, und das diesen Wert auch bei stark (um mehr als das Zehnfache) gesteigerter Wassermenge mit grosser Konstanz beibehält. Wasser muss also in schwefelsaurer Lösung ein stark dissociiertes Produkt, also speziell wohl zahlreiche Ionen des Hydrats H_4SO_5 erzeugen. Dies wird auch durch die später zu behandelnde starke Zunahme der Leitfähigkeit von Schwefelsäure durch entsprechend geringe Mengen Wasser unzweifelhaft nachgewiesen werden. Somit verhält sich wenig Wasser in viel Schwefelsäure insofern ähnlich wie wenig Schwefelsäure in viel Wasser, als in beiden Fällen aus einem Nichtleiter, bzw. schlechten Leiter ein guter Elektrolyt erzeugt wird.

Höchst auffallend erscheint in unserm Falle der eben konstatierte, fast unveränderliche „Zweidrittelwert“ des Molekulargewichts. Da sich aber diese eigentümliche Erscheinung bei der grossen Mehrzahl der anschliessend zu besprechenden Stoffe, namentlich auch bei unzweifelhaften Sulfaten wiederfindet, so soll erst bei der Zusammenfassung der Resultate die Ursache dieses „Zweidrittelwertes“ und die Art der Ionenspaltung des Hydrats H_4SO_5 erörtert werden.

Erwähnt werden mag hier nochmals, dass häufig auch eine Schwefelsäure von anscheinend höchstem Schmelzpunkt, also grösster Reinheit, dennoch höhere Werte (manchmal sogar fast den Wert 18) für das Molekulargewicht des Wassers ergab; jedoch stets nur für den ersten Tropfen, während für alle folgenden Tropfen der hundertfach bestätigte Zweidrittelwert gefunden wurde. Beispielsweise seien folgende Serien angeführt, indes der Kürze halber nur die gefundenen Molekulargewichte und nur für die drei ersten Einzelbestimmungen:

1. Serie. Mol.-Gew. 17·1 — 11·4 — 11·1; 2. Serie. Mol.-Gew. 15·5 — 10·7 — 11·0;
3. „ „ 18·0 — 11·1 — 11·5; 4. „ „ 19·4 — 11·7 — 11·7.

Derartige höhere Anfangswerte bedeuten natürlich, eben weil sie nur bisweilen und nur zuerst, dann aber nie wieder auftreten, nicht etwa, dass das Wasser anfangs monomolekular als solches (oder als undissociiertes Hydrat, H_4SO_5) in der Lösung vorhanden sei; sie sind

[1]) Die Existenz des Hydrats H_4SO_5 und anderer Hydrate ist bekanntlich durch die sehr exakten Untersuchungen von R. Knietsch, sowie von J. Domke und W. Bein (Zeitschr. f. anorg. Chem. **43,** 152) sicher nachgewiesen.

vielmehr nur dadurch zufällig entstanden, dass die angewandte Säure doch noch Spuren von Schwefeltrioxyd enthielt, welches das Wasser des ersten Tropfens teilweise zum Übergang in Schwefelsäure verbrauchte und dadurch anscheinend zu hohe Molekulargewichte ergab. Solche abnorm hohen Anfangswerte, die sich auch bisweilen bei den Molekulargewichtsbestimmungen anderer Substanzen zeigten, sind stets auf dieselbe Ursache zurückzuführen und deshalb stets auszuschalten.

Schliesslich sei darauf aufmerksam gemacht, dass absolute Schwefelsäure durch einen Gehalt an Wasser kryoskopisch nicht gleichartig verändert wird, wie durch einen solchen an Anhydrid; denn da letzteres fast monomolekular, ersteres aber $^2/_3$ molekular erscheint, hat das Wasser auf den Schmelzpunkt der Schwefelsäure einen viel grössern Einfluss, als die gleichmolekulare Menge Anhydrid.

2. Stoffe, die unzweifelhaft als saure Sulfate gelöst sind, verdienen natürlich nächst dem Wasser deshalb in erster Linie behandelt zu werden, weil sie die einfachsten Verhältnisse ergeben müssen. Hierher gehören also die als neutrale Sulfate abgewogenen, aber molekular auf saure Sulfate berechneten echten Metallsulfate, einschliesslich des Ammoniumsulfats, ferner das als saures Sulfat abgewogene Diazoniumsulfat und die übrigen organischen Ammoniumsalze. Doch wurde nur für die erstgenannten das Molekulargewicht in schwefelsaurer Lösung auf das der sauren Sulfate bezogen; für die letztgenannten Salze organischer Basen wurde wie für alle übrigen später zu behandelnden Körper der Einfachheit halber das Molekulargewicht des freien Amins, bzw. des als solchen abgewogenen Körpers eingesetzt, was ja insofern zulässig ist, als es sich nicht um die absoluten, sondern nur um die relativen Molekulargewichte, d. i. um das Verhältnis des beobachteten Molekulargewichts in schwefelsaurer Lösung zu dem berechneten handelt.

a. Saure Sulfate von einwertigen Metallen und Stickstoffbasen.

Saures Natriumsulfat, $NaHSO_4$. Mol.-Gew. = 120.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·3272	0·311°	80·8	67
„	0·5362	0·531	77·0	64
„	0·3596	0·370	75·0	62
„	0·6290	0·660	73·0	60

Saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$. Mol.-Gew. = 136.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·5924	0·545°	83·5	61
„	0·8794	0·805	84·0	61
„	1·2161	1·137	82·0	61

Saures Ammoniumsulfat, NH_4SO_4H. Mol.-Gew. = 115.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
112	0·3896	0·378°	64·0	57
„	0·7329	0·708	64·6	57
„	0·9462	0·906	65·5	59
„	1·1842	1·167	63·3	56

Saures Diazoniumsulfat, $C_6H_5N_2SO_4H$. Mol.-Gew. = 202.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·1826	0·100°	140·0	69
„	0·2852	0·163	133·0	66
„	0·3936	0·233	128·0	64
„	0·5590	0·343	125·0	63
„	0·6878	0·425	124·0	62

Alle diese Salze verhalten sich also sehr ähnlich; sie erscheinen wie das Wasser annähernd mit einem „Zweidrittelmolekulargewicht", das stets noch etwas unter diesem Werte liegt, ohne jedoch jemals bis auf die Hälfte zu sinken. Auch Diazoniumsulfat verhält sich wie das Salz eines einwertigen Metalls; das Diazonium liefert also selbst in überschüssiger Schwefelsäure kein Disulfat, und das zweite Stickstoffatom wirkt auch unter den günstigsten Verhältnissen nicht salzbildend. Danach sind wohl auch die von mir isolierten „sauren" Diazoniumchloride, $ArN_2Cl, HCl (+ xH_2O)$, keine Dihaloidsalze, sondern Additionsprodukte nach Art der Doppelverbindungen von Diazoniumhaloiden mit Phenolen und mit Essigsäure[1]).

Die normalen Aminbasen der Fettreihe, aber auch die Anilinbasen werden natürlich analog dem Ammoniak zu sauren organischen Ammoniumsulfaten gelöst und müssen sich daher ebenso wie Ammonium- und Diazoniumsulfat, also genau wie Alkalisulfate verhalten. Ihre Untersuchung war deshalb überflüssig. Deshalb wurden nur noch solche organische Ammoniakderivate untersucht, die sich gegen Wasser als äusserst schwache Basen oder als indifferente Stoffe oder endlich sogar als schwache Säuren verhalten. Das Verhalten aller dieser Stoffe war, falls sie nicht sekundär verändert werden, im wesentlichen wiederum das gleiche. Als Repräsentanten sehr schwacher Anilinbasen wurden untersucht:

Tribromanilin, $C_6H_2Br_3 . NH_2$. Mol.-Gew. = 330.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
64	0·3432	0·171°	219·0	66
„	0·5790	0·312	203·0	61
„	0·9694	0·550	195·0	60

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1153.

Benzamid, $C_6H_5 . CO . NH_2$. Mol.-Gew. = 121.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·1964	0·205°	73·7	61
„	0·4220	0·440	73·8	61
„	0·6730	0·740	70·5	59
„	0·8362	0·935	68·8	57

Sehr schwache Anilinbasen, ja sogar Säureamide verhalten sich also in absoluter Schwefelsäure genau so wie unzweifelhafte saure Sulfate einwertiger Metalle, d. i., sie geben etwas unter dem Zweidrittelwert liegende Molekulargewichte und sind danach sicher ebenfalls als saure Sulfate gelöst.

b. Saure Sulfate von mehrwertigen Metallen, bzw. Stickstoffverbindungen.

Von den Verbindungen zweiwertiger Metalle wurde nur untersucht:

Saures Baryumsulfat, $Ba(HSO_4)_2$. Mol.-Gew. = 331.

Baryumsulfat löst sich zwar bekanntlich in konzentrierter Schwefelsäure, aber doch bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, dass man bei der Molekulargewichtsbestimmung stundenlang rühren muss und deshalb leicht ungenaue Resultate erhält. Daher wurde eine abgewogene Menge Baryumsulfat in einem bestimmten Volumen absoluter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Kölbchen durch Erwärmen im Thermostaten bei 70—80° gelöst und von dieser etwa 10%igen Lösung nur gewisse, durch Rückwägung ermittelte Mengen zu der im Gefrierapparat befindlichen Säure hinzugefügt[1]).

Zwei unabhängige Versuchsreihen führen zu denselben Resultaten:

	g H_2SO_4	g $BaSO_4$ + H_2SO_4	g $BaSO_4$	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
I.	98	8·37	0·7077	0·300°	168·6	51
	„	11·92	1·2020	0·490	169·6	51
	„	17·36	1·9597	0·800	161·9	49
II.	98	7·86	1·0952	0·450	174·0	52
	„	14·06	1·9587	0·800	162·5	50

Wie man sieht, und zu erwarten war, zeigt das Salz des zweiwertigen Metalls noch grössere Abweichungen vom normalen Molekulargewicht; das scheinbare Molekulargewicht beträgt nicht rund ein Drittel, sondern fast genau die Hälfte des berechneten.

Ganz dieselben Verhältnisse kehren bei den Lösungen der beiden untersuchten Diamine wieder. Da Hydrazinsulfat in Schwefelsäure kaum löslich ist, wurde statt dessen untersucht:

[1]) Nach spätern Versuchen des Herrn F. Bergius lösen sich übrigens Baryum-, Strontium- und Calciumsulfat in ganz absoluter Säure leicht; obige Säure war danach noch spurenweise wasserhaltig.

Hydrazindicarbonsäureester, $\begin{matrix} NHCOOC_2H_5 \\ | \\ NHCOOC_2H_5 \end{matrix}$. Mol.-Gew. = 176.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	°/₀ des ber. Mol.-Gew.
91	0·1480	0·122°	93·0	51
„	0·4219	0·380	87·0	50
„	0·6109	0·557	86·0	50

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. Mol.-Gew. = 60.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	°/₀ des ber. Mol.-Gew.
91	0·1552	0·351°	34·0	57
„	0·2530	0·591	30·0	50
„	0·3992	0·926	33·2	55
„	0·4876	1·111	33·8	56
„	0·6686	1·589	32·4	54

Auch Harnstoff verhält sich danach wie das Hydrazinderivat und wie Baryumsulfat und ist deshalb mindestens ganz überwiegend, als saures Diammoniumsalz, $CO(NH_3SO_4H)_2$, in Lösung.

Zweiwertige positive Radikale oder Metalle geben also rund die doppelte Depression der berechneten, erscheinen also fast genau mit halbem Molekulargewicht.

Von Sulfaten dreiwertiger Elemente löst sich auffallender Weise wasserfreies Aluminiumsulfat in Schwefelsäure nicht auf; auch das wasserhaltige Salz wird dadurch nur in eine Gallerte des wasserfreien Salzes verwandelt. Dafür löst sich in Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur

Bortrioxyd (Borsulfat).

Diese Lösung erfolgt allerdings beim Verrühren des feingepulverten, glasartig durchsichtigen Trioxyds im Gefrierapparat so langsam, dass zur Molekulargewichtsbestimmung in der beim Baryumsulfat beschriebenen Weise verfahren werden musste. Zwei voneinander unabhängige Versuche ergaben sehr kleine, und aus diesem Grunde nicht sehr gut übereinstimmende Molekulargewichte:

	g H_2SO_4	g $H_2SO_4 + B_2O_3$	g B_2O_3	Δ	°/₀ Mol.-Gew.
I.	73·1	3·0962	0·0732	0·360°	18·7
II.	91·0	15·2170	0·4300	2·025	13·6

Diese Zahlen zeigen wenigstens so viel mit Sicherheit, dass ein dissociiertes Sulfat, und zwar wohl nach der Gleichung:

$$B_2O_3 + 6\,HSO_4H = 3\,H_2O_4 + 2\,B(SO_4H)_3$$

ein Bortrisulfat gebildet werden wird. Genaueres lässt sich freilich aus diesen Versuchen nicht ableiten; doch sind sie deshalb nicht unwichtig, weil nach Beckmanns Molekulargewichtsbestimmungen in siedender

Schwefelsäure das Bortrioxyd gerade umgekehrt mit sehr grossem Molekulargewicht, nämlich als B_4O_6 erscheint.

Anhangsweise können hier einige Cyanursäurederivate Platz finden.

Cyanursäure-*N*-trimethylester, $(CO)_3(NCH_3)_3$. Mol.-Gew. = 171.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
60	0·0954	0·090°	124	72
„	0·2240	0·215	122	71

Cyanursäure-*N*-triphenylester, $(CO)_3(NC_6H_5)_3$. Mol.-Gew. = 357.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·1564	0·045°	267	74
„	0·3140	0·105	230	69

Die zu rund 70% der berechneten Werte gefundenen Molekulargewichte schliessen sich dadurch, dass sie dem Zweidrittelwerte nahe kommen, an die der normalen Sulfate einwertiger Elemente an, machen also höchst wahrscheinlich, dass diese Ester trotz ihrer drei Stickstoffatome nur als Monosulfate gelöst sind, wie sie nachweislich mit Salzsäure auch nur Monochlorhydrate, $(CO)_3(NR)_3HCl$, bilden. Eine gewisse Abnormität scheint sich jedoch darin anzuzeigen, dass die Molekulargewichte der Cyanursäureester fast um ebensoviel Einheiten über dem Zweidrittelwert liegen, als die der normalen Sulfate unter demselben. Ganz analog ihren Stickstoffestern verhält sich auch die freie Cyanursäure, die danach ebenfalls nur als Monosulfat gelöst erscheint.

Cyanursäure, $(CNOH)_3$. Mol.-Gew. = 129.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·2016	0·166°	93·3	72
„	0·3670	0·306	92·1	71
„	0·6308	0·496	97·6	75
„	0·7656	0·601	97·8	76
60	0·2170	0·265	95·6	74
„	0·5348	0·655	95·3	74

Cyamelid, das bekanntlich wie die Cyanursäure anscheinend unverändert gelöst und durch Wasser jedenfalls unverändert wieder gefällt wird, gab trotz öfters wiederholter Versuche bei Präparaten verschiedener Herkunft stets so stark schwankende Werte, dass statt der einzelnen Versuchsserien nur die daraus berechneten Molekulargewichte angeführt seien.

Mol.-Gew. gefunden: 41 — 49 — 29 — 41 — 54.

Die Ursache dieses starken und unregelmässigen Schwankens liegt jedenfalls erstens daran, dass sich völlig reines Cyamelid wegen seiner amorphen Beschaffenheit und Unlöslichkeit in allen indifferenten Medien

kaum darstellen lässt, und zweitens daran, dass gerade das reinste, aus Cyansäure gewonnene, eine harte Masse darstellt, die schleimig aufquillt und sich nur äusserst langsam löst. Immerhin ist sicher, dass Cyamelid kleinere Werte als die isomere Cyansäure zeigt. Es dürfte deshalb vielleicht, wie die später zu besprechenden polymeren Acetaldehyde, depolymerisiert, also als Cyansäure, bzw. als ein Sulfat dieser Stickstoffverbindung vorhanden sein.

3. Organische Sauerstoffverbindungen vom Verhalten des Wassers.

Hierher gehören fast alle neutralen Verbindungen vom Typus des Wassers, also Alkohole, Äther, sowie Fettsäureester und Pyrone, auch Ketone, wie Anthrachinon sowie anscheinend die Aldehyde; ferner aber auch schwache Monocarbonsäuren, wie Essigsäure und Benzosäure und sogar gewisse Dicarbonsäuren — alles natürlich aber wieder nur unter der Voraussetzung, dass diese Stoffe unzersetzt gelöst werden.

An die Spitze dieser Verbindungen sei das Dimethylpyron gestellt; denn von diesem weiss man bekanntlich, dass es mit konzentrierter Schwefelsäure ein wohl definiertes saures Sulfat, $C_7H_8O_2$, HSO_4H bildet[1]), das somit auch in einer solchen Lösung vorhanden ist.

Dimethylpyron, $C_7H_8O_2$. Mol.-Gew. = 124.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·2416	0·209°	88·8	70
„	0·5076	0·488	81·0	65
„	0·6290	0·623	77·0	62
„	0·7852	0·800	73·0	60
„	0·9916	1·030	73·0	60
„	1·1614	1·228	72·0	59

Schaltet man den etwas zu hohen Anfangswert aus, so zeigen die übrigen Molekulargrössen fast genau denselben „Zweidrittelwert“, wie er vor allem bei den echten Metall- und Ammoniumsulfaten auftritt. Dimethylpyron verhält sich also in absoluter Schwefelsäure wie Ammoniak, und sein saures Sulfat gleich dem Ammoniumsulfat wie ein normales Salz.

Methylalkohol, CH_3OH. Mol.-Gew. = 32.

	g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% d. ber. Mol.-Gew.
I.	91	0·0883	0·360°	23·5	75
	„	0·1183	0·500	22·0	70
	„	0·1421	0·630	20·0	63
	„	0·1719	0·785	19·5	60

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2145 (1905).

Methylalkohol, CH_3OH. Mol.-Gew. = 32.

	g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	°/₀ d. ber. Mol.-Gew.
II.	91	0·0340	0·130°	20·1	63
	„	0·1424	0·570	19·2	60
	„	0·2482	1·020	18·7	59

Das „Zweidrittelmolekulargewicht" des Methylalkohols erscheint auf den ersten Blick besonders merkwürdig, da man bekanntlich annimmt, dass aus Alkohol und Schwefelsäure direkt Alkylschwefelsäure und Wasser gebildet wird. Aber selbst wenn man mit Rücksicht auf die sofort eintretende Konstanz der Schmelzpunktsdepression annehmen wollte, dass sich die Umwandlung:

$$CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3SO_4H + HOH$$

infolge des grossen Überschusses der Schwefelsäure fast momentan und fast total vollzöge, kann diese Auffassung nicht richtig sein. Denn dann müsste schon das gebildete Wasser allein die dem Zweidrittelwert entsprechende starke Depression erzeugen; hierzu käme noch die der Methylschwefelsäure, die selbst, wenn sie undissociiert vorhanden wäre, mindestens noch die normale Depression hervorbringen sollte — kurz, die Depression müsste noch weit grösser, das scheinbare Molekulargewicht also noch weit kleiner sein, als es tatsächlich beobachtet wird. Der Methylalkohol verhält sich vielmehr genau wie das Dimethylpyron, das als saures Sulfat gelöst ist, und, wie sogleich gezeigt werden wird, auch genau wie der Äther, der sich mit Schwefelsäure gar nicht nach Art der Esterbildung umsetzen kann. Danach ist sicher: der Methylalkohol tritt mit Schwefelsäure primär zu einem Additionsprodukt zusammen, als sich kryoskopisch in absoluter Schwefelsäure wie ein Sulfat (z. B. das des Dimethylpyrons oder des Ammoniaks) verhält[1]).

Für die homologen Alkohole wurden stets noch geringere und häufig auch inkonstante Molekulargewichte gefunden, was zweifellos von sekundären Zersetzungsprodukten herrührt. Denn die Lösung des Äthylalkohols ist stets gelblich, und die des Trimethylcarbinols lieferte sogar beim Verdünnen mit Wasser ein Öl, das Bromwasser entfärbte, also Amylen war. Dagegen treten bei den nun folgenden Verbindungen keine Zersetzungsprodukte und damit auch wieder ähnliche Erscheinungen auf, wie beim Holzgeist.

---

[1]) Methylschwefelsäure wird also erst als sekundäres Produkt durch Verdünnen mit Wasser, also durch eine Art von Hydrolyse aus dem Sulfat des Methylalkohols gebildet.

Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$. Mol.-Gew. = 74.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	[0·0966	0·138°	53·7	72]
„	0·2782	0·435	49·1	66
„	0·5114	0·848	46·3	63
91·2	[0·0572	0·087	50·5	70]
„	0·1682	0·267	48·4	65
„	0·3020	0·506	45·8	62
„	0·4256	0·717	45·6	62
„	0·5918	1·027	44·2	60
„	0·7014	1·232	43·7	60

Der Äther, der mittels einer Tropfpipette zugeführt wurde, ist also auch zweifellos nicht als solcher, sondern unter Veränderung seines Zustandes gelöst. Chemische Umsetzungen etwa zu Alkohol und Äthylschwefelsäure oder zu Wasser und Diäthylsulfat finden nun bekanntlich nicht statt und müssten ausserdem noch stärkere Depressionen verursachen. Darum ist es gar nicht anders möglich, als dass auch der Äther gleich dem Dimethylpyron zu einem Sulfat gelöst und als solches nach Art der echten Säuren Sulfate dissociiert. Dieses „Äthersulfat", $(C_2H_5)_2O, HSO_4H$, zerfällt natürlich wie das bekannte Ätherhydrochlorid, $(C_2H_5)_2O.HCl$, durch Wasserzusatz in seine Komponenten.

Aceton und andere Ketone werden bekanntlich durch Schwefelsäure kondensiert, also verändert. Einfache Aldehyde wurden vorläufig noch nicht untersucht, sondern nur ihre Polymeren, die deshalb später behandelt werden sollen. So wurde bisher nur ein Repräsentant der chinonartigen Diketone, die durch Wasser unverändert gefällt werden, untersucht.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$. Mol.-Gew. = 208.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·0664	0·036°	141·6	70
„	0·1676	0·083	155·0	77
64·0	0·1718	0·135	139·2	70
„	0·4988	0·435	125·5	63

Auch Anthrachinon gibt also annähernd den Zweidrittelwert und bildet somit in Lösung ein dissociiertes saures Sulfat, das dem von Kehrmann in fester Form isolierten Phenanthrenchinonnitrat[1]) entspricht.

Analog verhält sich auch der als Repräsentant der Fettsäureester untersuchte:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 343 (1902).

Essigester, $CH_3 . COOC_2H_5$. Mol.-Gew. = 86.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1736	0·236°	56·5	64
„	0·4050	0·566	55·0	63
„	0·5808	0·856	52·1	60
„	0·8940	1·424	48·2	55

Essigester ist also ebenfalls als Sulfat vorhanden; denn eine andere Umsetzung, etwa eine Spaltung in Essigsäure und Äthylschwefelsäure ist schon darum ausgeschlossen, weil die Lösung, auf Eis gegossen, Essigäther regeneriert, und die beiden Komponenten zusammen eine tiefere Depression hervorbringen müssten.

Für die beiden untersuchten Repräsentanten schwacher organischer Säuren mit direkt bestimmbaren Affinitätskonstanten gilt wieder das gleiche:

Essigsäure, $CH_3.COOH$. Mol.-Gew. = 60.

	g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
I.	91	0·2064	0·305°	43·5	72
	„	0·3188	0·525	41·4	69
	„	0·4252	0·777	38·1	64
	„	0·5720	1·075	88·1	64
	„	0·7254	1·409	37·7	62
	„	0·8354	1·635	37·4	62
II.	91	0·1334	0·272	38·8	65

Benzoesäure, $C_6H_5.COOH$. Mol.-Gew. = 122.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1224	0·142°	66·2	54
„	0·2272	0·248	70·3	57
„	0·3128	0·318	75·5	61
„	0·4268	0·456	71·9	60

Essigsäure und Benzoesäure zeigen also beide wieder den charakteristischen Fall des Zweidrittelwertes. Dass diese abnorme Depression des Erstarrungspunktes speziell bei der Benzoesäure nicht etwa von einer Sulfonisierung, d. i. von dem hierbei erzeugten Wasser, herrührt, wurde dadurch bestätigt, dass sich die gesamte Benzoesäure mit Wasserdampf abtreiben liess, ohne dass im Rückstand Benzoesulfonsäure durch das Baryumsalz nachzuweisen war.

Monochloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$ Mol.-Gew. = 94·5. verhält sich kryoskopisch auch noch analog den vorhergehenden Säuren, obgleich sie viel stärker ist.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·3550	0·435°	62·8	66·5
„	0·6492	0·820	61·0	64·6
„	1·2446	1·540	62·1	66·0

Doch äussert sich, wie vorwegnehmend bemerkt werde, eine gewisse, durch ihre Stärke bedingte Verschiedenheit von den schwächern Säuren durch die viel empfindlichere Untersuchungsmethode der Leitfähigkeitsbestimmung. Diese Abweichung macht sich auch kryoskopisch geltend bei der noch stärkern

Dichloressigsäure, $CHCl_2.COOH$. Mol.-Gew. = 129,

die, zur Reinigung wiederholt destilliert, bei 190° siedete.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·2342	0·160°	112·7	87
„	0·4094	0·270	116·7	90
„	0·6332	0·435	112·0	87
„	1·0462	0·728	110·6	86

Dichloressigsäure mit der grossen Konstanten $K = 5·14$ gibt also doch bereits eine erheblich geringere Depression als die vorhergehenden schwächern Säuren; sie erscheint nicht mehr mit dem typischen Zweidrittelmolekulargewicht, sondern mit einem viel höhern, das nur noch reichlich 10 % unter dem wirklichen Werte liegt. Sie sollte daher, streng genommen, nicht in dieser Kategorie (der Sauerstoffverbindungen mit Zweidrittelmolekulargewicht), sondern bei den Verbindungen mit abnormen Depressionen und Molekulargewichten behandelt werden; doch würde sie dadurch aus dem Zusammenhang mit der Monochloressigsäure gerissen werden.

Dichloressigsäure bildet aber auch kryoskopisch einen Übergang zu der stärksten Monocarbonsäure, der Trichloressigsäure (K = ca. 121), da diese in Schwefelsäure mit normalem Molekulargewicht, also völlig undissociiert enthalten ist (siehe S. 273).

Die hierdurch angedeuteten Erscheinungen werden bei den Leitfähigkeiten dieser Säuren in schwefelsaurer Lösung noch schärfer hervortreten.

Dicarbonsäuren verhalten sich im wesentlichen wie Monocarbonsäuren; diejenigen, deren Affinitätskonstante noch direkt scharf bestimmt werden kann, sind also in schwefelsaurer Lösung in einem ähnlichen Zustande gelöst, wie die schwachen Monocarbonsäuren, so dass bei beiden Gruppen nur die stärksten Säuren mit nicht mehr direkt scharf bestimmbaren Affinitätskonstanten, die Trichloressigsäure und die Oxalsäure, als solche unverändert, bzw. undissociiert gelöst sind.

Doch lassen sich die Dicarbonsäuren kryoskopisch in zwei Untergruppen scheiden. Die erste Gruppe, zu der Malonsäure, Fumarsäure und Isophtalsäure gehören, erscheint mit dem typischen Zweidrittelmolekulargewicht, genau wie die schwachen Monocarbonsäuren:

Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$. Mol.-Gew. = 104.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·2418	0·248°	74·8	74
„	0·5050	0·574	67·6	67
„	0·7946	0·956	63·8	63
	Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.	Mol.-Gew. = 116.		
91·2	0·1492	0·148°	77·4	66
„	0·3840	0·403	73·2	63
„	0·4906	0·502	75·0	64
91·2	0·2212	0·211	80·5	69
„	0·4962	0·494	76·3	66
	Isophtalsäure, $C_6H_4\begin{matrix}COOH\,(1)\\COOH\,(3)\end{matrix}$.	Mol.-Gew. = 166.		
91	0·0874	0·057°	119·5	72

Die zweite Gruppe der Dicarbonsäuren, zu welcher Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Phtalsäure gehören, bewirkt eine noch tiefere, nämlich rund die doppelte Depression; diese Säuren erscheinen also mit der Hälfte des berechneten Molekulargewichts.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. Mol.-Gew. = 118.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·2150	0·262°	63·0	53
„	0·4250	0·542	60·2	51
„	0·6810	0·892	58·6	50
	Maleïnsäure, $C_2H_2(COOH)_2$.	Mol.-Gew. = 116.		
91·2	0·4140	0·525°	60·5	52
„	0·6306	0·815	59·4	51
„	0·8200	1·065	59·1	51
	Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.	Mol.-Gew. = 166.		
91·2	0·2022	0·182°	85·5	51
„	0·4076	0·392	80·0	49
„	0·5718	0·552	79·7	49

Diese Dicarbonsäuren geben also fast dieselbe Depression wie die Sulfate zweiwertiger Metalle und Amine; man könnte deshalb glauben, dass die Depression in beiden Fällen aus gleicher Ursache um den gleichen Betrag grösser sei als bei den Sulfaten einwertiger Metalle und bei Monocarbonsäuren. Doch kann dies deshalb kaum der Fall sein, weil dann doch alle Dicarbonsäuren oder wenigstens alle solche von annähernd gleicher Stärke solche Disulfate bilden sollten und nicht einzusehen wäre, warum nur die erst erwähnten Dicarbonsäuren sich wie Monocarbonsäuren verhalten. Diese zwei Gruppen der Dicarbonsäuren

scheiden sich kryoskopisch überhaupt nicht nach der Stärke der Säuren; denn die erste Gruppe umfasst sowohl die (mit Ausnahme der Oxalsäure) stärkste Dicarbonsäure, die Maleïnsäure ($K = 1{\cdot}17$), als auch die schwächste, die Bernsteinsäure ($K = 0{\cdot}0067$). Sie scheiden sich vielmehr nach ihrer Fähigkeit, sich zu anhydrisieren. Die erste Gruppe mit normalem Zweidrittelwert des Molekulargewichts umfasst die nicht anhydridbildenden Dicarbonsäuren, die zweite Gruppe mit anscheinend halbem Molekulargewicht umfasst die anhydridbildenden Dicarbonsäuren. Danach wird die abnorm tiefe Depression der letztern sicher damit zusammenhängen, dass sie auch in schwefelsaurer Lösung ähnlich eingreifend verändert werden, wie bei dem Übergang in Anhydride.

Näheres über diese Veränderung kann erst später angeführt werden. Jedenfalls gehören aber die anhydridbildenden Dicarbonsäuren eigentlich bereits zu der nun zu besprechenden Gruppe von Stoffen.

4. Organische Verbindungen von abweichendem Verhalten, und zwar mit abnorm hohen Depressionen.

Die hierher gehörigen Stoffe sind jedenfalls ziemlich zahlreich, aber noch wenig untersucht. Angeführt seien nur einige Untergruppen, die von etwas allgemeinerer Bedeutung sind.

a. Triarylcarbinole.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C.OH$. Mol.-Gew. = 260.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
148	0·3454	0·210°	78·0	30
„	0·6910	0·396	82·2	31
„	0·9418	0·530	84·7	32
„	1·2608	0·750	81·5	31
„	1·7612	1·065	80·2	31

p-Trijodtriphenylcarbinol, $(C_6H_4J)_3C.OH$. Mol.-Gew. = 638.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1162	0·036°	248·0	38
„	0·2640	0·087	233·0	37
„	0·3826	0·127	231·4	37

Diese durch die von A. v. Baeyer entdeckte Halochromie ausgezeichneten Alkohole, deren schwefelsaure Lösungen tiefgelb, bzw. kirschrot sind, verhalten sich also auch kryoskopisch abnorm, indem sie nur mit etwa einem Drittel des berechneten Molekulargewichts auftreten, also fast die doppelte Depression erzeugen, wie Methylalkohol und die übrigen Verbindungen vom Wassertypus. Da eine Zersetzung wie beim Trimethylcarbinol hier nicht nachgewiesen werden

kann, so wird hier die beim Methylalkohol nicht stattfindende Reaktion eintreten:

$$Ar_3 \vdots C.OH + HSO_4H = Ar_3 \vdots C.SO_4H + H_2O,$$

denn alsdann wird die eine Hälfte der Depression auf das gebildete Wasser und die andere Hälfte auf das Triarylcarbinolsulfat kommen, das sich danach tatsächlich wie ein echtes Salz verhält.

b. Polymere Aldehyde,

nämlich Paracetaldehyd, Metacetaldehyd, sowie sogen. Paraformaldehyd sind in schwefelsaurer Lösung sicher zu monomolekularen Aldehyden depolymerisiert; letztere sind aber auch nicht als solche, sondern nach Art der meisten übrigen Sauerstoffverbindungen mit dem bekannten „Zweidrittel-Molekulargewicht" vorhanden.

Paracetaldehyd, $(C_2H_4O)_3$ → Acetaldehyd. Mol.-Gew. = 44.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des Mol.-Gew. für C_2H_4O
91·2	0·1528	0·455°	25·8	54
„	0·2312	0·690	25·7	54
„	0·3482	1·040	27·7	54
„	0·4734	1·410	25·7	54
„	0·5658	1·730	25·1	53

Metacetaldehyd, $(C_2H_4O)_n$ → Acetaldehyd. Mol.-Gew. = 44.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des Mol.-Gew. für C_2H_4O
64·0	0·2164	0·775°	31·0	70
„	0·3286	1·225	29·4	67
„	0·4326	1·650	29·0	66
91·2	0·2572	0·638	31·0	70
„	0·3492	0·918	29·2	66

Paraldehyd und Metaldehyd besitzen also nicht nur nicht das Molekulargewicht des einfachen Acetaldehyds, sondern ein noch geringeres. Das des Paraldehyds liegt sehr konstant unter dem Zweidrittelwert, das des Metaldehyds etwas über diesem. Doch sind diese Abweichungen jedenfalls nur durch Fehlerquellen (Flüchtigkeit der Aldehyde) hervorgerufen. Zweifellos werden Paraldehyd und Metaldehyd zunächst zu monomolekularem Acetaldehyd depolymerisiert werden, der dann ein dem bekannten Salzsäureadditionsprodukt analoges Sulfat gibt. Letzteres wird wie alle andern Sulfate dissociieren und so den Zweidrittelwert von C_2H_4O erzeugen. Dass die Lösungen von Paraldehyd und Metaldehyd in Schwefelsäure identisch sind, geht auch daraus hervor, dass sie beide durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser nur Paraldehyd und nicht Metaldehyd ergeben.

Paraformaldehyd, $(CH_2O)_n$ → Formaldehyd. Mol.-Gew. = 30.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·0740	0·330°	17·2	57
„	0·2036	1·040	15·0	50

Das polymere Formaldehyd verhält sich also wie die polymeren Acetaldehyde; bei der Kleinheit des Molekulargewichts fallen die Beobachtungsfehler sehr in die Wagschale.

Tiefgreifend zersetzt werden durch Schwefelsäure, auch schon bei tiefer Temperatur, alle polyvalenten Alkohole, wie Mannit und Dulcit, sowie die sehr zahlreich untersuchten Kohlehydrate, einschliesslich der seltenen Repräsentanten, wie Cellose, Stachyose u. a. m., die ich der Freundlichkeit der Herren C. Schultze-Zürich und J. Skraup-Wien verdanke. Alle derartigen Lösungen färben sich alsbald gelb bis braun, riechen dann nach Schwefeldioxyd und geben sehr tiefe und inkonstante, mit der Zeit noch tiefer sinkende Depressionen.

5. Stärkste anorganische Säuren.

Die Zahl der in Schwefelsäure unzersetzt löslichen, sehr starken Säuren ist gering. Denn unlöslich sind, wie in der Einleitung bereits erwähnt, ausser den Halogenwasserstoffsäuren zahlreiche anorganische Säuren und Säureanhydride. Begonnen werde mit der stärksten anorganischen Säure, die auch die stärkste Depression von allen bisher untersuchten Stoffen hervorbringt.

Salpetersäure, HNO_3 (Mol.-Gew. = 63)

wurde zwar nicht völlig absolut, wohl aber mindestens 98—99 %ig verwandt und mit einer Tropfpipette eingetragen.

g H_2SO_4	g HNO_3	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1410	0·450°	24·1	45·4
„	0·3711	1·370	20·8	40·0

Salpetersäure erscheint also in Schwefelsäure etwa halbmolekular, dürfte also völlig dissociiert sein. Die Werte liegen sogar noch etwas unter der Hälfte des bekannten Molekulargewichts, vielleicht infolge des der Säure anhaftenden Wassers. Jedenfalls scheint die Salpetersäure auch hier an der Spitze der Säuren zu stehen, da keine andere Substanz in absoluter Schwefelsäure eine grössere Depression bewirkt, also eine grössere Dissociation besitzt.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 (Mol.-Gew. = 82)

ist so hygroskopisch, dass die Bestimmungen auch nur annähernd genau

sein können. Sie zeigen aber qualitativ sicher, dass auch diese Säure stark dissociiert ist:

g H_2SO_4	g H_3PO_3	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
64	0·2324	0·470°	53	64
„	0·6100	1·330	50	61

Auch verchiedene Sulfonsäuren wurden untersucht; sie verhielten sich ähnlich wie die phosphorige Säure, waren aber mindestens ebenso hygroskopisch, bzw. noch schwieriger wasserfrei zu erhalten, so dass auf die Anführung dieser Bestimmungen verzichtet werden soll.

6. Stoffe, die durch den Lösungsvorgang glatt verändert werden.

Hierher gehören in erster Linie alle Salze (natürlich mit Ausnahme der Sulfate), da sie durch den grossen Überschuss der als Lösungsmittel dienenden sehr starken Säure praktisch vollkommen in saure Sulfate und freie Säuren gespalten werden. Sie erzeugen deshalb eine sehr starke Schmelzpunktsdepression, die schätzungsweise der Summe der Depressionen der Komponenten annähernd gleich ist.

Kaliumnitrat, KNO_3. Mol.-Gew. = 101 (in $HNO_3 + KHSO_4$).

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·1607	0·480°	25·7	25
„	0·3415	1·190	22·6	22
„	0·7109	2·610	21·8	21

Das scheinbare Molekulargewicht des Salpeters beträgt also nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ des undissociierten, unzersetzten Salzes, die Depression ist annähernd additiv die der Zersetzungsprodukte. Genaueres ergibt sich aus den später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen.

Kaliumperchlorat löste sich äusserst langsam und gab deshalb nicht ganz zuverlässige, im allgemeinen aber ähnliche Resultate wie Salpeter. Kaliumpermanganat und Kaliumperjodat liessen sich wegen ihrer Unlöslichkeit, Kaliumpersulfat und natürlich auch Kaliumchlorat wegen der Zersetzung der freien Säuren nicht untersuchen. Auch das leicht lösliche Merkuricyanid gab kontinuierlich sinkende, also auf Zersetzung hindeutende Werte.

Gute Resultate von derselben Art wie beim Salpeter wurden erhalten beim

Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$. Mol.-Gew. = 254 (in $H_2S_2O_7 + KHSO_4$).

Das Salz, das sich durch Titration auf den neutralen Punkt als 99·2 %ig erwies, ergab:

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91	0·3384	0·240°	108·5	43
„	0·6992	0·530	101·5	40
„	1·1166	0·852	100·9	40

Da $H_2S_2O_7$ identisch ist mit der Lösung von SO_3 in H_2SO_4, und da das Schwefeltrioxyd, wie im ersten Abschnitt auf S. 272 gezeigt worden ist, kryoskopisch sich fast monomolekular verhält, so ist auch die Depression dieses Salzes annähernd gleich der Summe der Depressionen seiner Zersetzungsprodukte.

Auffallenderweise gehören zu den glatt zersetzten Stoffen auch die Salpetersäureester, die im Gegensatz zu dem unverändert löslichen Diäthylsulfat und dem als dissociiertes Sulfat löslichen Essigester beim Lösen gespalten werden — zweifellos nach der Gleichung:

$$C_2H_5ONO_2 + HOSO_2OH = HONO_2 + C_2H_5OSO_2OH$$

in freie Salpetersäure und Äthylschwefelsäure.

Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$. Mol.-Gew. = 91.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1842	0·609°	23·2	25
„	0·3794	1·329	22·0	24
„	0·5260	1·869	21·6	23

Die Depression ist rund viermal so gross als die normale; sie erreicht fast die des Salpeters ($KNO_3 \rightarrow HNO_3 + KHSO_4$). Dieses weist auf die obige Zersetzung hin, wonach in der Lösung die sehr stark deprimierende Salpetersäure und die ihr als sehr starke Säure wohl ähnliche Äthylschwefelsäure vorhanden sind. Damit stimmt überein, dass aus der schwefelsauren Lösung des Äthylnitrats nicht wie aus der des Äthylacetats und Diäthylsulfats durch Eiswasser der unveränderte Ester gefällt wird, sondern eine klare Flüssigkeit entsteht.

Hydratische Verbindungen werden natürlich auch in ihre Komponenten gespalten. Dies zeigt das Verhalten von

Oxalsäurehydrat, $C_2O_4H_2.2H_2O$.

g H_2SO_4	g Substanz	Δ	Mol.-Gew.	% des ber. Mol.-Gew.
91·2	0·1778	0·444°	30·2	24
„	0·1788	0·454	30·3	24

Wenn man aus den abgewogenen Mengen Oxalsäurehydrat die Depressionen für Oxalsäure mit normalem Molekulargewicht und für Wasser mit Zweidrittelmolekulargewicht berechnet, so ergibt die Summe beider fast genau die gefundenen Depressionen. Oder zieht man die für wasserfreie Oxalsäure berechneten Depressionen (0·1081 und 0·1089°)

von letztern ab, so erscheint das restierende Wasser mit seinem typischen Molekulargewicht (11·6 und 11·4).

Wie hier die Komponenten unabhängig voneinander mit ihren typischen Werten auftreten, so gilt dasselbe auch für die Koexistenz von Salzen mit Wasser und wohl auch mit andern Stoffen, wie folgende Beispiele zeigen:

Wurde zu einer Lösung von Natriumsulfat, bzw. Baryumsulfat in Schwefelsäure nachträglich Wasser hinzugefügt, so trat dieses mit dem typischen Molekulargewicht auf.

Gefunden für H_2O: Mol.-Gew. 12·8—11·4—10·6.

B. Leitvermögen in absoluter Schwefelsäure.

Diese Versuche boten nach Herstellung der absoluten Säure und des luftdicht schliessenden Gefrierapparates keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr, wenn man an die Genauigkeit der Messungen keine besonders hohen Anforderungen stellt. Man kann für manche Zwecke den auf S. 266 beschriebenen Apparat verwenden; am besten, wenn man horizontal unter dem Rührer zwei platinierte Elektroden einschmilzt, die wegen des relativ guten Leitvermögens der Säure nur etwa $1^1/_2$ qcm Fläche besitzen und etwa 2·5 cm voneinander entfernt sein sollen. Das Gefäss besitzt dann etwa die (mit $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung zu bestimmende) Kapazität von 0·12 Einheiten und gestattet bei den meisten Messungen durch Einschaltung von 20 bis 100 Ohm Ablesungen auf der Mitte der Brücke. Zur Reinigung genügt es, wenigstens für die ersten Orientierungsversuche, die Elektroden zuerst öfters mit Wasser abzuspülen, über Nacht zu wässern und dann den Apparat bei etwa 90° zu trocknen.

Der eben beschriebene Apparat gestattet auch natürlich, nacheinander ein und dieselbe Lösung kryoskopisch und auf ihre Leitfähigkeit zu untersuchen; er ist deshalb auch namentlich anfangs vielfach verwendet worden, besonders zu dem Nachweis, dass das Schmelzpunktsmaximum mit dem Leitfähigkeitsminimum zusammenfällt. Da aber die Gefrierversuche natürlich bei etwa 10° ausgeführt werden, während die Leitfähigkeit zweckmässig in üblicher Weise bei 25° bestimmt wird, stellt sich beim Auftauen und Erwärmen auf 25° das Temperaturgleichgewicht gerade zwischen den Elektroden selbst beim Schütteln recht langsam ein, wie man durch Schlierenbildung wahrnehmen kann. Es ist deshalb zweckmässiger, systematische Bestimmungen der Leitvermögen in einem besondern Apparat von nachstehender Form (siehe S. 294) auszuführen, der, da die Dimensionen der Elektroden nicht geändert wurden, keiner nähern Erläuterung bedarf.

Das Leitvermögen der absoluten Schwefelsäure, also das Leitfähigkeitsminimum, wurde ähnlich wie das Schmelzpunktsmaximum in dem oben zuerst beschriebenen Apparate bestimmt. Auf die bei der Darstellung von absoluter Säure beschriebene Weise wurden zu einer bestimmten Menge schwach anhydridhaltiger Säure (fast stets zu 50 ccm = 91·2 g) sukzessive sehr kleine Wassertröpfchen aus einer Kapillarpipette (im Minimum von 0·018 g, also von etwa 0·02% vom Gewicht der Schwefelsäure) hinzugefügt und jedesmal erst der Schmelzpunkt und dann die Leitfähigkeit bestimmt. So ergab sich bei zwei verschiedenen Versuchsreihen die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$:

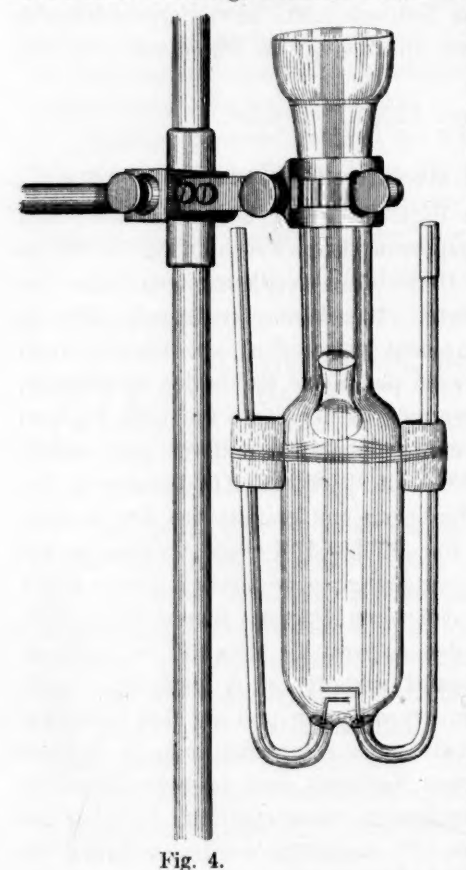


Fig. 4.

1. 50 ccm = 91·2 g H_2SO_4,

etwas anhydridhaltig	$\varkappa$ = 0·0101
Dazu 0·0228 g H_2O	$\varkappa$ = 0·0097
„ 0·0224 „ „	$\varkappa$ = 0·0102

2. 50 ccm = 91·2 g H_2SO_4,

etwas anhydridhaltig	$\varkappa$ = 0·0103
Dazu 0·0218 g H_2O	$\varkappa$ = 0·0098
„ 0·0238 „ „	$\varkappa$ = 0·0114
„ 0·0242 „ „	$\varkappa$ = 0·0130

Nach neuern Versuchen des Herrn F. Bergius wurde das Leitfähigkeitsminimum in einem Gefässe von besonderer, später zu beschreibenden Konstruktion und mit nicht platinierten Elektroden etwas grösser, nämlich zu $\varkappa = 0{\cdot}0101$ gefunden. Die Ursache dieser übrigens nicht erheblichen Differenz bleibt noch aufzuklären.

Die Leitfähigkeit der in Schwefelsäure gelösten Stoffe wird ebenso wie ihr Gefrierpunkt durch Spuren von Trioxyd fast stets sehr stark beeinflusst, da letzteres meist mit dem gelösten Stoff reagiert. Spuren von Wasser wirken, wie zu erwarten, viel weniger schädlich. Es ist deshalb wegen der Schwierigkeit, eine völlig absolute Säure zu be-

reiten, zweckmässig, der Säure vom annähernden Leitfähigkeitsminimum vorher einige Tröpfchen Wasser so lange hinzuzufügen, bis die Leitfähigkeit nach dem erreichten Minimum durch weitern Wasserzusatz wieder steigt, und erst hierauf den zu untersuchenden Stoff einzutragen.

Um gut vergleichbare Leitfähigkeitswerte der gelösten Stoffe zu erhalten, wurden von den nach Eintragen der untersuchten Substanzen gefundenen Werten die Anfangswerte der Leitfähigkeit der meist etwas wasserhaltigen Schwefelsäure abgezogen und die alsdann verbleibende Differenz als die „spezifische Leitfähigkeit" der betreffenden Stoffe angesehen, aus welcher deren „molekulare Leitfähigkeit" berechnet wurde. Dieses Verfahren ist zwar nicht einwandsfrei, da es die etwaigen Veränderungen der Schwefelsäure-Leitfähigkeit durch den gelösten Elektrolyten ausser Betracht lässt, darf aber wohl wenigstens so lange beibehalten werden, als diese Veränderungen noch unbekannt sind, und es sich nur darum handelt, die Leitfähigkeiten molekularer Mengen verschiedener Stoffe miteinander zu vergleichen.

Die bisher in diesem Sinne untersuchten Stoffe lassen sich hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit in dieselben zwei Gruppen teilen, wie hinsichtlich ihres kryoskopischen Verhaltens. Man hat also zu unterscheiden:

I. Stoffe, die das Leitvermögen der Schwefelsäure nicht merklich ändern, die also als solche, bzw. als Nichtelektrolyte gelöst sind.

II. Stoffe, die das Leitvermögen der Schwefelsäure stark steigern, also als Elektrolyte unter Bildung von Ionen gelöst werden.

I. Stoffe, die in Schwefelsäure als Nichtelektrolyte gelöst sind, sind natürlich im wesentlichen dieselben, deren Lösungen normale Gefrierpunktserniedrigung zeigen; sie können deshalb meist ohne Anführung der durch ihr Eintragen nicht veränderten Leitfähigkeit der Säure einfach angeführt werden.

Nicht oder nicht merklich wächst die Leitfähigkeit der Säure bei Lösung von Oxalsäure, Trichloressigsäure, Trinitrophenol, Phtalsäureanhydrid und Dimethylsulfat, gleichviel ob die Säure absolut oder merklich wasserhaltig ist, oder ob sie sogar bereits andere Stoffe enthält, deren Leitfähigkeit vorher bestimmt worden war. So sei aus den zahlreichen Versuchen nur einer als Beleg für den letzterwähnten Fall angeführt:

91 g H_2SO_4, die 0·55 g KNO_3 enthielt und infolgedessen die sehr starke Leitfähigkeit $\varkappa = 0{\cdot}3090$ besass, behielt diesen letztern Wert auch nach Eintragen von zuerst 0·2582 g und sodann von 1·0502 g Di-

methylsulfat bei. Diese oben angeführten Stoffe sind also zweifellos unverändert, oder höchstens als Molekularadditionsprodukte in der Schwefelsäure gelöst enthalten.

Nicht mehr gilt dies dagegen für einige andere Stoffe, die zufolge der kryoskopischen Bestimmungen fast normal, aber doch bereits mit etwas kleinerm Molekulargewicht als dem berechneten erscheinen. Die viel grössere Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode zeigte zweifellos, dass sie bereits merklich dissociiert sind. Hierher gehören vor allem Schwefeltrioxyd (Pyroschwefelsäure) und Tellur, die zwar kryoskopisch nahezu mit den Werten für SO_3 und *Te* erscheinen, aber doch eine sehr starke, geradezu abnorme Leitfähigkeit zeigen und deshalb erst nach den Elektrolyten von normalem Verhalten behandelt werden mögen.

II. Stoffe, die in Schwefelsäure als Elektrolyte gelöst sind,

sollen mit Ausnahme der eben kurz charakterisierten Körper in der Reihenfolge der kryoskopischen Versuche behandelt werden. Vorgreifend sei bemerkt, dass sich die bereits kryoskopisch angezeigte Unabhängigkeit der Molekulargrösse aller Elekrolyte von der Konzentration bei der genauern Methode der Leitfähigkeit ebenfalls, aber natürlich noch genauer, feststellen liess: die spezifische Leitfähigkeit aller Elektrolyte steigt (innerhalb der Versuchsfehler) fast genau proportional mit der Konzentration; die molekulare Leitfähigkeit bleibt also wenigstens innerhalb der untersuchten mittlern Konzentrationsgebiete fast konstant.

In den folgenden Tabellen bedeutet nach Kohlrausch $1000\,\eta$ die molekulare Verdünnung $\frac{1}{v}$, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit (natürlich nach Abzug des Schwefelsäurewertes) und $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ die molekulare Leitfähigkeit des betreffenden Elektrolyten. — Die Temperatur betrug stets 25°, die Menge der Schwefelsäure in der Regel 50 ccm = 91 g.

Die Anfangswerte sind auch hier, wie bei den kryoskopischen Bestimmungen, wegen der daselbst angegebenen Versuchsfehler häufig ungenau.

a. Wasser.

Von den zahlreichen Versuchen sei nur eine Serie ausführlich wiedergegeben, die deutlich zeigt, dass der Zuwachs der spezifischen Leitfähigkeit $\Delta_\varkappa$ fast genau den in gewogenen Tröpfchen hinzugefügten Mengen von Wasser Δ_{H_2O} entspricht, wenn man den sicher ungenauen Anfangswert aus oben angeführten Gründen ausschaltet.

50 ccm = 91 g H_2SO_4 bei 25°. K = 0·00985.

	g H_2O	ΔH_2O	v	$\frac{1}{v}$	$\varkappa_{(H_2SO_4+H_2O)}$	$\Delta\varkappa$
1.	0·0467		18·9	0·0533	0·01074	
		0·0452				0·00305
2.	0·0918		9·8	0·102	0·01379	
		0·0468				0·00361
3.	0·1376		6·5	0·153	0·01740	
		0·0438				0·00340
4.	0·1814		4·9	0·202	0·02080	
		0·0428				0·00340
5.	0·2242		4·0	0·249	0·02420	
		0·0472				0·00350
6.	0·2714		3·3	0·301	0·02770	
		0·0466				0·00350
7.	0·3180		2·8	0·353	0·03120	

Eliminiert man den in den Anfangswerten zum Ausdruck kommenden (durch Spuren von Anhydrid hervorgerufenen) Fehler durch eine einfache, hier nicht angeführte Extrapolation, so erhält man folgende korrigierte Tabelle mit den richtigen Werten der spezifischen und molekularen Leitfähigkeit des Wassers in absoluter Säure:

	Zugefügte Menge	Umgerechnete Wasser	$\frac{1}{v}$	$\varkappa$	Λ
1.	0·0476	—	—	0·00089	—
2.	0·0918	0·0498	0·0553	0·00394	71·1
3.	0·1376	0·0956	0·1062	0·00755	71·0
4.	0·1814	0·1394	0·1549	0·01095	71·8
5.	0·2242	0·1822	0·2025	0·01435	71·0
6.	0·2714	0·2294	0·2549	0·01785	71·2
7.	0·3180	0·2760	0·3067	0·02135	69·6

b. Metall- und Ammoniumsulfate.

Diese Sulfate, die meist als neutrale Salze eingetragen werden, aber natürlich als saure Salze gelöst werden, wurden vollständiger auf Leitfähigkeit untersucht, als dies kryoskopisch zu geschehen brauchte; denn es sollte an der Reihe der Metallsulfate zunächst qualitativ festgestellt werden, ob und wie weit die Leitfähigkeit dieser zweifellos gleich stark dissociierten Salze von den Atomgewichten der Alkalimetalle, bzw. von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen beeinflusst wird. Das merkwürdige Resultat zeigt sich in den folgenden, nach steigenden Atomgewichten der Metalle angeordneten Versuchen.

Die Versuche mit Lithium- und Cäsiumsulfat wurden ausgeschaltet, da sich die betreffenden Salze nachträglich als nicht rein genug erwiesen; als Ersatz dafür wurde Thalliumsulfat untersucht.

Saures Sulfat von	1000 η	$\varkappa$	Λ
Natrium	0·0581	0·00355	61·2
	0·1635	0·01010	61·8
	0·2313	0·01420	61·4

Saures Sulfat von	1000 η	K	Λ
Kalium	0·0636	0·00408	64·2
	0·1840	0·01208	65·5
	0·2628	0·01715	65·2
Rubidium	0·0725	0·00476	65·8
	0·1583	0·01087	68·6
	0·2656	0·01715	66·9
Thallium	0·1948	0·01348	69·2
	0·2603	0·01800	69·2
Ammonium	0·1006	0·00795	69·1
	0·1621	0·01150	71·0
	0·2082	0·01540	69·2
	0·3205	0·02240	69·8

Wie man sieht, ist die molekulare Leitfähigkeit innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes und der Fehlergrenzen nicht nur von der Verdünnung unabhängig, sondern auch bei allen Alkalisulfaten nicht wesentlich verschieden. Mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls scheint allerdings auch die Leitfähigkeit zuzunehmen; indessen sind diese Zunahmen in schwefelsaurer Lösung im Vergleich mit denen in wässeriger Lösung so gering, dass diese Zahlen durch Versuche kontrolliert werden müssen. Auffallenderweise schliesst sich hier das Ammonium nicht dem Kalium, sondern dem Thallium an, denn Thallium- und Ammoniumsulfat leiten am besten.

Bortrioxyd, das auf die bei den kryoskopischen Versuchen beschriebene Weise gelöst wurde, gab in Übereinstimmung mit seiner sehr starken Schmelzpunktsdepression auch eine sehr hohe Leitfähigkeit; die nicht angeführten Werte stimmten freilich nicht sehr gut überein, zeigten aber zweifellos die Existenz eines weitgehend dissociierten Borsulfats an. Von organischen schwachen Aminen wurde vorläufig nur untersucht:

		1000 η	$\varkappa$	Λ
Diphenylamin	1.	[0·02975	0·00200	67·3]
		0·04810	0·00270	56·2
		0·06440	0·00330	51·3
		0·07900	0·00415	52·6
		0·08700	0·00480	55·2
	2.	0·0381	0·00225	59·1

Die ziemlich schwankenden Werte dieses hochmolekularen Amins sind wohl wegen der geringern Ionenbeweglichkeit seines Kations erheblich kleiner als die der vorher gemessenen Sulfate. Beim Durchgang des Stromes färbt sich die Flüssigkeit tief blau, was nach H. Wieland[1])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1499 (1906).

in erster Phase auf Oxydation zu Tetraphenyltetrazin durch den an den platinierten Elektroden adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen ist, aber die Leitfähigkeit nicht merklich beeinflusst.

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Harnstoff	0·008193	0·00559	68·2
	0·01926	0·01352	70·2
	0·03183	0·02179	68·7

Harnstoffsulfat besitzt also ungefähr die Leitfähigkeit des Ammoniumsulfats, trotzdem nach den kryoskopischen Bestimmungen das Disulfat $CO(NH_3SO_4H)_2$ vorliegen dürfte.

Es folgen nunmehr einige gegen Wasser neutrale Sauerstoffverbindungen; sie erscheinen ebenfalls als normale Elektrolyte vom Verhalten der Sulfate:

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Dimethylpyron	0·0164	0·00086	52·4
	0·0274	0·00118	43·0
	0·0447	0·00212	47·4
	0·0627	0·00324	51·7
	0·0786	0·00460	58·4
Methylalkohol	[0·0191	0·0010	52·3]
	0·0654	0·0040	61·2
	0·0901	0·0058	64·2
	0·1295	0·0085	65·5
	0·1755	0·0118	67·3
	0·2655	0·0177	66·6
Äthyläther	[0·0363	0·00206	52·9]
	0·0719	0·00534	65·8
	0·1565	0·01000	70·3
	0·2050	0·01442	70·5
	0·2477	0·01752	70·7

Die polymeren Aldehyde werden zufolge ihrer grossen Leitfähigkeit ebenso wie zufolge ihres kryoskopischen Verhaltens depolymerisiert und dann in dissociierende Additionsprodukte verwandelt; denn die molekularen Leitfähigkeiten von Metacetaldehyd und Paracetaldehyd geben die sehr grossen, annähernd „normalen" Werte, die wohl nur deshalb untereinander schlecht übereinstimmen, weil sich beide Stoffe in Berührung mit der konzentrierten Säure etwas zersetzen und merklich verflüchtigen.

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Metacetaldehyd	0·0352	0·00227	64·7
(ber. als $CH_3.CHO$)	0·0895	0·00629	70·2
Paracetaldehyd	0·1828	0·01062	58·1
(ber. als $CH_3.CHO$)	0·2626	0·01488	57·0

Schwache organische Säuren verhalten sich nach folgendem auch elektrisch (ebenso wie kryoskopisch) analog den vorangehenden, gegen Lackmus indifferenten Sauerstoffverbindungen, bzw. den Metallsulfaten:

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Essigsäure	0·0679	0·00438	64·5
	0·1351	0·00840	67·2
	0·2008	0·01300	64·7
	0·2659	0·01701	64·0
	0·3313	0·02156	65·0
Benzoesäure	0·0238	0·00165	69·4
	0·0456	0·00320	70·1
	0·0657	0·00460	70·0

Stärkere Säuren, die bereits ein kleineres als das Zweidrittelmolekulargewicht besitzen, zeigen auch ein geringeres Molekularleitvermögen. Ob dasselbe wirklich auch konstant ist, muss durch genauere Versuche ermittelt werden.

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Dichloressigsäure	0·0108	0·00025	23·2
	0·0730	0·00185	25·4
	0·1363	0·00320	23·6

Bei der noch stärkern Trichloressigsäure, der Oxalsäure und der Pikrinsäure ist die Leitfähigkeit praktisch gleich Null, so dass die verschiedenen Versuche, die dies dargetan haben, gar nicht angeführt zu werden brauchen.

Sehr starke Säuren mit nicht mehr bestimmbarer Affinitätskonstante zeigen dagegen wieder eine Leitfähigkeit, die nach dem obigen Verhalten der schwächern Säure nur darauf zurückgeführt werden kann, dass diese stärksten Säuren in der Schwefelsäure nicht mehr als Sulfate, sondern als Säuren dissociieren.

Die meisten dieser sehr starken Säuren sind so hygroskopisch, dass sie nicht absolut wasserfrei verwendet, bzw. eingewogen werden können. Deshalb sind die Leitfähigkeitswerte zweifellos mit starken Fehlern behaftet; sie genügen aber bei ihrer Grösse zu dem Nachweis, dass hier wieder gute Elektrolyte vorhanden sind. Diese Tatsache sei — unter Ausschaltung verschiedener besonders stark hygroskopischer Säuren — am Verhalten der phosphorigen Säure und der Salpetersäure nachgewiesen.

Phosphorige Säure	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
1. Versuchsreihe	0·1032	0·00714	69·1
	0·2142	0·01478	69·0

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
2. Versuchsreihe	0·0316	0·00176	55·6
	0·0547	0·00298	54·5
	0·0748	0·00403	57·2
	0·0926	0·00592	63·9

Die Leitfähigkeiten sind also sehr gross, stimmen aber für die zwei Reihen nicht sehr gut überein. Vermutlich war die zuletzt untersuchte phosphorige Säure noch wasserfreier. Auch verschiedene Sulfonsäuren verhalten sich ähnlich; doch seien die Leitfähigkeiten deshalb nicht angeführt, weil diese Säuren noch weniger Garantie boten, dass sie wasserfrei waren. Die grösste Leitfähigkeit besitzt endlich dieselbe Säure, die die grösste Schmelzpunktserniedrigung bewirkt, und die auch sonst (da die Säuren HRO_4 in H_2SO_4 nicht untersucht werden können) am stärksten dissociiert ist, nämlich die

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Salpetersäure	0·0739	0·00914	123·2
	0·1674	0·02105	125·2

Von Stoffen, die glatt zersetzt werden, wurde vorläufig nur untersucht:

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ	Λ $(HNO_3 + KHSO_4)$
Kaliumnitrat	0·07861	0·01619	219	ber.
	0·13564	0·02595	191	189
	0·21528	0·03735	174	

Wie man sieht, ist die sehr grosse Leitfähigkeit des Salpeters nahezu additiv der der Salpetersäure und des sauren Kaliumsulfats. Die Abnahme der Werte bei steigender Konzentration deutet darauf hin, dass nur in verdünnten Lösungen alles dissociiert ist.

Auffallender ist, dass einige Stoffe, die zufolge ihres kryoskopisch fast normalen Verhaltens nur wenig dissociiert sein können, dennoch sehr gut leiten, also im Gegensatz zu den „absoluten Nichtelektrolyten“, z. B. der Trichloressigsäure, der Oxalsäure und den Polynitrobenzolen stehen. Hierher gehört:

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
Tellur	0·0229	0·00274	119
	0·0337	0·00379	112
	0·0535	0·00449	84

Wie man sieht, ist das Leitvermögen geradezu enorm; es erreicht fast das der Salpetersäure. Ausserdem war der Anfangswert ($\Lambda = 239$) so abnorm hoch, dass er ausgeschaltet wurde. Die Erscheinung wird noch merkwürdiger, wenn man sich erinnert, dass kryoskopisch das gefundene

Molekulargewicht für Tellur (122) nur wenig unter dem Atomgewicht (127·6) liegt. Ein Erklärungsversuch wird unten gegeben werden.

Schwefeltrioxyd (Pyroschwefelsäure)

konnte natürlich nicht direkt eingewogen, sondern musste indirekt bestimmt werden. Einer anhydridhaltigen Säure wurden gewogene Mengen Wasser zugesetzt, bei der Berechnung der Konzentration aber statt des Molekulargewichts des Wassers das des Trioxyds eingesetzt, da ja 1 Mol. H_2O 1 Mol. SO_3 bindet. So wurde fortgefahren, bis das Leitfähigkeitsminimum erreicht war.

	$1000\,\eta$	$\varkappa$	Λ
SO_3	0·5074	0·0305	40·3
	0·3368	0·0272	50·5
	0·2274	0·0241	59·2
	0·1456	0·0108	75·8 (?)
	0·0117	0·0105	52·1
	0·0053	0·0101	53·4
	Reine Säure	—	—

Wie man hieraus sieht, ist auch Pyroschwefelsäure, obgleich kryoskopisch nur wenig unternormal (Mol.-Gew. für SO_3 ber. 80, gef. 74) ein recht guter, obgleich doch nicht so vortrefflicher Leiter wie Tellur. Damit ist zugleich der bisher noch fehlende direkte Nachweis erbracht, dass Pyroschwefelsäure stärker ist als Schwefelsäure.

Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.

Absolute Schwefelsäure vom Schmelzpunktsmaximum 10·46° und vom Leitfähigkeitsminimum $\varkappa = 0{\cdot}01$ löst einige wenige Stoffe anscheinend unverändert mit normaler Schmelzpunktsdepression und ohne Veränderung (Erhöhung) der Leitfähigkeit, also als Nichtelektrolyte mit normalem Molekulargewicht. Hierher gehören die Polynitrobenzole, Dimethylsulfat und Phtalsäureanhydrid; sowie Trichloressigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, also die stärksten organischen Säuren. Streng genommen werden wohl auch diese Stoffe nicht absolut unverändert, sondern, wie schon Burt[1]) annahm, in Form lockerer Molekularverbindungen mit Schwefelsäure aufgenommen werden, deren Existenz von D. McIntosh[2]) bei tiefen Temperaturen auch teilweise nachgewiesen worden ist. So sind auch alle Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate wohl nur infolge ihrer absoluten Indifferenz gegen Schwefelsäure unlöslich, und

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1339 und Diese Zeitschr. **52**, 639 (1904).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1013.

Nitrokohlenwasserstoffe ebenso nur deshalb löslich, weil sie mittels der Nitrogruppe Schwefelsäure-Additionsprodukte zu bilden vermögen. Dieser Unterschied zwischen NO_2 und Halogen erstreckt sich bis auf die einfachsten Wasserstoffverbindungen; denn HCl ist in H_2SO_4 unlöslich, $HONO_2$ mit H_2SO_4 mischbar, bildet also wohl eine „Salpeter-Schwefelsäure". Diese Tatsachen bestätigen übrigens die Auffassung Waldens[1]), dass jeder Lösungsvorgang ein chemischer Prozess ist.

Fast alle übrigen, anscheinend unverändert gelösten Stoffe bewirken eine abnorm starke Schmelzpunktsdepression und eine erhebliche Zunahme des Leitvermögens, werden also von Schwefelsäure als Elektrolyte unter Ionenbildung gelöst. Hierher gehören zunächst alle löslichen Sulfate, also die der Alkalimetalle, des Ammoniums, Thalliums, Baryums usw., ferner die organischen Ammoniakderivate, auch solche von sehr schwach positiver, manchmal sogar bereits von saurer Natur (z. B. Cyanursäure), die also sämtlich als saure Sulfate in der Lösung enthalten sind. Ferner gehören hierher aber auch die meisten Sauerstoffverbindungen, und zwar nicht nur neutrale Stoffe wie Wasser, Alkohol, Äther, Fettsäureester und Aldehyde, sondern auch schwache Säureanhydride wie Bortrioxyd, Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren; natürlich nur, falls sie unzersetzt gelöst werden. Alle diese verschiedenartigen Stoffe, die Metallsulfate, das Ammoniak und seine Derivate, sowie das Wasser und seine Derivate besitzen in schwefelsaurer Lösung im wesentlichen dieselben Eigentümlichkeiten. Sie bewirken erstens eine Schmelzpunktsdepression, die rund $^3/_2$ mal so gross ist wie die normale, verhalten sich also so, als ob sie anscheinend zu $^2/_3$ dissociiert wären, und zwar innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes völlig oder ziemlich unabhängig von der Verdünnung. Zweitens sind die spezifischen Leitfähigkeiten von gleichmolekularen Lösungen derartiger Elektrolyte in Schwefelsäure zwar verschieden, aber weit weniger, als die der verschiedenen Sulfate in Wasser, und, was vor allem bemerkenswert ist, die molekularen Leitfähigkeiten sind (innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes) nahezu konstant. Die Erscheinung, die in wässerigen Lösungen nur für die vollkommensten Elektrolyte und sehr grosse Verdünnungen gilt, besteht also in schwefelsauren Lösungen für zahlreiche Elektrolyte und auch für relativ geringe Verdünnungen.

Viele Elektrolyte haben also in absoluter Schwefelsäure fast konstante Molekulargrössen und Molekularleitfähigkeiten.

Diese Phänomene sind zunächst bei den Stoffen von eindeutigem Verhalten, nämlich den sauren Sulfaten zu diskutieren. Zunächst deren

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 207. 281. 683 (1906).

eigentümlicher „Zweidrittelwert" des Molekulargewichts, wonach also überall angenähert $i = {}^3/_2$ und nie $= 2$, geschweige denn, wie bei sauren Sulfaten in sehr verdünnter wässeriger Lösung, annähernd $= 3$ wird.

Dass dieser „Zweidrittelwert" durch eine fundamentale Änderung des Zustandes der Schwefelsäure oder des auskristallisierenden Bodenkörpers verursacht sei, ist ganz unwahrscheinlich. Denn Schwefelsäure ist zwar, wie Domke und Bein[1]) besonders überzeugend nachgewiesen haben, eine äusserst „pseudohomogene" Flüssigkeit, die mindestens aus dem Gleichgewichte $2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3, H_4SO_5$ oder wohl richtiger $3H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7, H_4SO_5$ und den Ionen dieser Säuren besteht, und ausserdem wohl auch noch zum Teil zu trimolekularen Formen polymerisiert ist[2]). Allein flüssiges Wasser ist bekanntlich nach Nernst und andern ebenfalls eine pseudohomogene Flüssigkeit und verhält sich als Lösungsmittel trotzdem im Vergleich zur Schwefelsäure völlig normal. Deshalb wird man die abnorme Wirkung der Säure darauf zurückführen müssen, dass sie im Unterschiede zum Wasser und auch den flüssigen Halogenwasserstoffsäuren ein ausgesprochener Elektrolyt ist, der bereits an sich $H^{\cdot}$- und HSO_4'-Ionen enthält, deren Menge zwar nicht bekannt ist, jedenfalls aber recht beträchtlich sein muss, da die Säure trotz ihrer grossen innern Reibung recht gut leitet. Saure Metallsulfate könnten nun entweder in zwei oder drei Ionen dissociieren:

$$1.\quad MeSO_4H \rightarrow Me^{\cdot} + SO_4H',$$
$$2.\quad MeSO_4H \rightarrow Me^{\cdot} + SO_4'' + H^{\cdot}.$$

In der Schwefelsäure sind aber bereits die Ionen $H^{\cdot} + HSO_4'$ in beträchtlicher, obgleich unbekannter Konzentration vorhanden, gleichviel ob die zweite Dissociationsstufe: $HSO_4' \rightarrow SO_4'' + H^{\cdot}$ praktisch in Betracht kommt oder nicht. Da nun das Produkt der Ionenkonzentration von $H^{\cdot}$ und HSO_4' auch durch Lösen der Sulfate nicht überschritten werden darf, so werden letztere beim Dissociieren die Konzentration der Wasserstoffionen nicht vermehren; die Sulfate $MeSO_4H$ werden kaum nach 2. in $Me^{\cdot} + SO_4'' + H^{\cdot}$ dissociieren, sondern im wesentlichen nur nach 1. in $Me^{\cdot} + SO_4H'$. Durch die Konzentrationsvermehrung der aus den Metallsulfaten stammenden HSO_4-Ionen wird aber die Dissociation der absoluten Schwefelsäure analog zurückgedrängt werden, wie die Dissociation einer Säure in wässeriger Lösung durch ihr Alkalisalz zurückgeht. Durch das Lösen von Metallsulfaten wird also eine gewisse Menge von Schwefelsäureionen durch den Vorgang

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 151.

[2]) R. Schenk, Lieb. Ann. **316**, 1. — A. Hantzsch und B. Stuer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3430 und **38**, 1022.

$H^{\cdot} + HSO_4' \rightarrow H_2SO_4$ verschwinden, und zwar, da alle Metallsulfate zufolge ihres annähernd gleichen ($^2/_3$-) Molekulargewichts etwa gleich weit dissociiert sind, bei Lösung aller Sulfate fast die gleiche Menge. Dadurch wird das beobachtete Molekulargewicht der Sulfate und analoger Elektrolyte nicht die Hälfte des normalen, sondern weniger betragen. Dadurch dürfte also der „Zweidrittelwert" aller dieser Elektrolyte erklärt werden.

Diese Auffassung wird gestützt durch die Leitfähigkeiten der Lösungen von Sulfaten. Da die molekulare Leitfähigkeit der gelösten Salze sich mit steigender Verdünnung nicht merklich ändert, so sind auch danach alle Sulfate bei allen Konzentrationen etwa gleich weit dissociiert. Absolute Schwefelsäure verhält sich also als Lösungsmittel sowohl anders wie Wasser als auch anders wie flüssiger Chlorwasserstoff nach Steele, McIntosh und Archibald[1]) und nimmt zwischen beiden eine Mittelstellung ein: die molekulare Leitfähigkeit der gelösten Elektrolyte nimmt in Wasser mit steigender Verdünnung zu, in Chlorwasserstoff mit steigender Verdünnung ab, in Schwefelsäure bleibt sie so gut wie konstant.

Nun folgt allerdings, wie H. Lorenz[2]) kürzlich zu der ähnlichen Beobachtung von Kurt Arndt[3]) über die Konstanz der molekularen Leitfähigkeit von Natriummetaphosphat in geschmolzenem Bortrioxyd bemerkt und begründet hat, aus dieser Konstanz nur eine konstante, nicht aber eine vollständige Dissociation der betreffenden Elektrolyte. Die Tatsache, dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung nicht steigt, beweist also noch nicht, dass die betreffenden Stoffe vollkommen ionisiert sind. Immerhin dürfte doch für die hier vorliegenden Lösungen von Sulfaten in absoluter Schwefelsäure der einfachste Fall der totalen Dissociation wenigstens der wahrscheinlichste sein; erstens weil Schwefelsäure wegen ihrer sehr grossen Dielektrizitätskonstanten (die schon für etwas wasserhaltige Säure grösser als 80 ist) eine sehr grosse dissociierende Kraft besitzen wird; und zweitens weil alle Sulfate und salzbildenden Stoffe sich in dieser Flüssigkeit in demselben Molekularzustand befinden, und endlich deshalb, weil nur die stärksten Säuren (aus später zu besprechenden Gründen) hiervon abweichen.

Dieselben Eigentümlichkeiten wie die Lösungen der Sulfate zeigen nun auch die Lösungen der sog. indifferenten Sauerstoffverbindungen, wie Wasser, Alkohol, Äther, Pyron und Fettsäureäther. Überall tritt der Zweidrittelwert des Molekulargewichts, sowie dieselbe Grössenordnung

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **74**, 321.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3008 (1907).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2937 (1907).

der Leitfähigkeit auf, wie bei den echten Sulfaten. Nach alledem ist also sicher: alle diese zahlreichen Sauerstoffverbindungen sind in Schwefelsäure als Elektrolyte vom Verhalten echter Salze gelöst, und zwar durch Verbindung mit dem Lösungsmittel als saure Oxoniumsulfate, die ebenso weitgehend dissociiert sind, wie Alkali- oder Ammoniumsulfate.

Dies ist zuerst am Verhalten des Wassers durch die völlige Analogie mit dem Verhalten des Ammoniaks zu entwickeln:

Eine Lösung von wenig Wasser in viel Schwefelsäure, also eine Lösung von H_4SO_5 in H_2SO_4 verhält sich kryoskopisch und elektrolytisch genau wie eine Lösung von Ammoniak in Schwefelsäure. Wie nun nach Abegg und Bodländer das Ammoniak erst durch Vereinigung mit einem H-Atom als Neutralteil das H-Ion verstärkt und so als saures Ammoniumsulfat gebunden und dann als solches dissociiert wird:

$$HSO_4H + NH_3 = HSO_4.NH_4 \rightarrow HSO_4' + NH_4^{\cdot},$$

genau so wird das Wasser sich an das eine Wasserstoffatom anlagern und dann dissociieren:

$$HSO_4H + H_2O = HSO_4.H_3O \rightarrow HSO_4' + H_3O^{\cdot}.$$

Das erste Hydrat der Schwefelsäure, H_4SO_5, ist also in absoluter Schwefelsäure in demselben Zustand dissociiert enthalten, wie Ammoniumsulfat; es erscheint als das vom Wasser derivierende einfachste Oxoniumsalz; das positive Radikal oder Kation OH_3 ist in schwefelsaurer Lösung dem Ammonium, NH_4, völlig vergleichbar und deshalb analog als Hydroxonium oder kürzer als Hydronium zu bezeichnen. Eine Lösung von wenig Wasser in Schwefelsäure ist also eine dissociierte Lösung von Hydroniumsulfat. Dass dieses erste Hydrat der Schwefelsäure H_4SO_5 in H_2SO_4 nicht als Säure gelöst (und dissociiert) sein kann, ist durch das ganz andere Verhalten der Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ in H_2SO_4 ausgeschlossen. Denn diese Säure zeigt ein nur wenig unternormales Molekulargewicht, ist also nur wenig dissociiert; sie bewirkt aber trotzdem eine starke Leitfähigkeitszunahme, weil sie die Konzentration der H-Ionen, also beweglichsten Ionen, vermehrt. Wäre das Hydrat H_4SO_5 analog als Säure vorhanden, so müsste es dieselben Erscheinungen wie die Pyrosäure, $H_2S_2O_7$, zeigen, aber in noch geringerm Grade, da bekanntlich der saure Charakter einer Säure durch Anlagerung von Wasser ausnahmslos ebenso geschwächt, wie durch Anlagerung von Säureanhydrid verstärkt wird.

Die Lösungen von Methylalkohol und Äthyläther sind wegen ihrer

völligen Analogie mit den Lösungen von Wasser und Ammoniak danach aufzufassen als dissociiertes

Methylhydroniumsulfat und Diäthylhydroniumsulfat.

$$HSO_4'\left(HO<^{CH_3}_{H}\right)^{\cdot} \qquad HSO_4'\left(HO<^{C_2H_5}_{C_2H_5}\right)^{\cdot}$$

Hiernach nehmen die Pyrone, welche isolierbare Oxoniumsalze bilden, gegenüber den andern Sauerstoffverbindungen zwar eine Vorzugs-, nicht aber eine Ausnahmestellung ein; denn unter günstigen Bedingungen, also in stark sauren Lösungsmitteln, die freie und latente Wasserstoffionen besitzen, ist auch die einfachste Sauerstoffverbindung, das Wasser, sowie mono- und dialkyliertes Wasser in Form von dissociierten Hydroxoniumsalzen enthalten; der Unterschied zwischen Ammonium- und Oxoniumsalzen tritt also erst bei Abwesenheit des schützend und dissociierend wirkenden Säureüberschusses auf, da alsdann die Oxoniumsalze im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen zerfallen, bzw. hydrolysiert werden. Eine solche Hydrolyse, z. B. von Hydroniumsulfat in Wasser und dissociierte Schwefelsäure ($HSO_4' + H^{\cdot}$), lässt sich in ihrer ersten Phase etwa folgendermassen darstellen:

$$HSO_4'\left(^{H}_{H}>O-H\right)^{\cdot} \rightarrow HSO_4'-(H_2O)-H^{\cdot}.$$

Durch Zerfall des ammoniumähnlichen Hydroniums, $(H_3O) \rightarrow H_2O + H^{\cdot}$, wird also aus einem „Salz" eine „Säure". Die Wasserstoffionen in einer wässerigen Säurelösung entstammen danach nicht einseitig der Säure, sondern auch dem Wasser, und zwar, weil sie durch Zerfall von Hydronium (H_3O) hervorgehen, zu einem Drittel der Säure und zu zwei Dritteln dem Wasser. Der Endeffekt ist natürlich der, dass sich das Wasser als trennend wirkende Schicht zwischen die Säureionen und die Wasserstoffionen schiebt; die Hydratisierung erscheint als Vorstufe der Ionisationen, die Ionen erscheinen als eigentümliche Hydrate, ganz entsprechend den auch von mir von jeher vertretenen Anschauungen, die wohl zuerst von Ciamician und Werner ausgesprochen worden sind[1]).

[1]) Ähnliches wird natürlich auch für die Dissociation der Basen in wässeriger Lösung gelten. Gemäss der Formulierung:

$$NaOH + HOH \rightarrow Na(OH_2)^{\cdot} + OH'$$

würde hiernach das „basische" Hydroxyl eigentlich gar nicht das der Base sein, sondern aus dem Wasser stammen, und durch Reaktion des Hydroxyls der Base mit dem Wasser übrig bleiben.

Dass nicht nur indifferente Sauerstoffverbindungen, sondern sogar ausgesprochene Säuren durch die sehr stark saure Schwefelsäure zur Bildung von Salzen, also durch Addition eines Wasserstoffatoms der Schwefelsäure zur Bildung von positiven Oxoniumionen gezwungen werden, zeigt die weitere Tatsache, dass sich auch Essigsäure und Benzoesäure, ja auch von Malonsäure, Fumarsäure und andere Dicarbonsäuren kryoskopisch und elektrisch in schwefelsaurer Lösung wie Wasser oder Ammoniak verhalten. Die absolute Schwefelsäure stellt eben ein so konzentriertes Reservoir von freien und latenten Wasserstoffionen dar, dass sie selbst den in wässeriger Lösung als schwache Säure dissociierenden Sauerstoffverbindungen in schwefelsaurer Lösung basische Funktion aufzwängt. Essigsäure und Benzoesäure bilden also als Acetyl- und Benzoylhydrat Lösungen von dissociiertem Acetyl- und Benzoylhydroniumsulfat. Für diese Oxoniumsalze aus Carbonsäuren, z. B. für Acetylhydroniumsulfat wären an sich zwei Formeln möglich, je nachdem die Salzbildung durch den Hydroxylsauerstoff (1) oder den Carbonylsauerstoff (2) erfolgt:

$$(1) \quad {}^{CH_3}_{O}{>}C{-}OH_2 \mid SO_4H, \qquad (2) \quad {}^{CH_3}_{HO}{>}C{=}OH \mid SO_4H.$$

Wegen der Analogie mit den vorhergehenden carbonylfreien Hydraten dürfte die erste Formel die wahrscheinlichere sein.

Weniger bestimmt ist der Zustand der aus polymeren Aldehyden hervorgegangenen einfachen Aldehyde in Schwefelsäure. Sie könnten sowohl durch Molekularanlagerung von H_2SO_4 an das Carbonyl Oxoniumsalze der Formel ${}^{CH_3}_{H}{>}C{=}OH \mid SO_4H$ bilden, oder zuerst die Schwefelsäure analog wie die Salzsäure zu einer dem Äthylidenoxychlorid, $CH_3.CH{<}^{OH}_{Cl}$, entsprechenden Verbindung $CH_3.CH{<}^{OH}_{SO_3H}$ addieren, die dann mittels ihres Hydroxyls ein Hydroniumsalz, ${}^{CH_3}_{HSO_3}{>}CH{-}OH_2 \mid SO_4H$, bilden könnte.

Sicher ist dagegen das Verhalten der Triphenylcarbinole. Ihre von A. v. Baeyer entdeckte eigentümliche Sonderstellung gegenüber allen andern Alkoholen äussert sich in gleicher Weise gegenüber absoluter Schwefelsäure. Sie erzeugen ganz abnorm starke Schmelzpunktsdepressionen und Leitfähigkeitszuwachse. Während also alle übrigen Hydrate gleich dem Wasser additiv Hydroniumsalze erzeugen, geben die Triarylcarbinole Sulfate unter Austritt von Wasser, das sofort in dissociiertes Hydroniumsulfat verwandelt

wird; sie verhalten sich also auch hier wirklich wie Metallhydrate, oder wie echte Basen:

$$Me.OH + HSO_4H \rightarrow Me^{\cdot}SO_4H' + H_2O,$$
$$Ar_3C.OH + HSO_4H \rightarrow Ar_3C^{\cdot}SO_4H' + H_2O.$$

Man kann natürlich auch annehmen, dass primär hier ebenfalls additive Hydroniumsalze gebildet werden, die sich aber spontan anhydrisieren:

$$Ar_3COH + HSO_4H \rightarrow Ar_3COH_2^{\cdot}SO_4H' \rightarrow Ar_3C^{\cdot}SO_4H' + H_2O.$$

Schliesslich sind noch diejenigen Sauerstoffverbindungen zu behandeln, welche sich nicht analog wie die bisher besprochenen Hydrate und Oxyde in schwefelsaurer Lösung verhalten. Die Tendenz zur additiven Bildung von Oxoniumsalzen wird natürlich von der Natur der Sauerstoffverbindungen beeinflusst werden und mit Zunahme der negativen Elemente im Molekül solcher Stoffe abnehmen. So erklärt es sich, dass z. B. Phtalsäureanhydrid nicht als dissociiertes Oxoniumsalz, sondern als unveränderter Nichtelektrolyt in schwefelsaurer Lösung besteht.

Besonders beachtenswert ist die Veränderlichkeit des Zustandes von Säuren XOH in absoluter Schwefelsäure, der sich mit Zunahme der negativen Natur des Säureradikals, also mit Zunahme ihrer durch die Affinitätskonstanten in wässeriger Lösung ausgedrückten Stärke ändert. Schwache und selbst noch mittelstarke organische Säuren, deren Affinitätskonstanten durch Leitfähigkeit noch bequem bestimmt werden können, sind, wie schon oben bemerkt, in schwefelsaurer Lösung als dissociierte acylierte Hydroniumsalze $(XOH_2)^{\cdot}SO_4H'$ vorhanden. Dies gilt also für folgende, nach steigenden Affinitätskonstanten angeordnete Säuren: Essigsäure ($K = 0{\cdot}0018$), Benzoesäure ($K = 0{\cdot}0060$), Fumarsäure ($K = 0{\cdot}093$), Monochloressigsäure ($K = 0{\cdot}155$) und Malonsäure ($K = 0{\cdot}158$), wobei die anhydridbildenden Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Phtalsäure) wegen Eintritts komplizierterer Veränderungen ausgeschaltet werden müssen.

Nimmt indes die Stärke noch erheblich zu, so verringert sich die Fähigkeit, mit der Schwefelsäure salzbildend zusammenzutreten, merklich. Das typische Beispiel liefert die Dichloressigsäure, deren Affinitätskonstante ($K = 5{\cdot}1$) gerade noch direkt bestimmbar ist. Sie gibt kryoskopisch nicht mehr den „Zweidrittelwert" des Molekulargewichts, sondern nur noch etwa einen $^9/_{10}$-Wert und leitet auch fast dreimal so schlecht wie Essigsäure. Man hat also anzunehmen, dass sie nur noch zum kleinsten Teil als dissociiertes Salz, zum grössten Teil aber undissociiert gelöst ist. Wird die Affinitätskonstante so gross, dass sie

nicht mehr direkt bestimmbar ist, so gelangt man zu Säuren, die kryoskopisch normal und elektrisch indifferent gelöst werden. Die Belege liefern die drei stärksten organischen Säuren: Trichloressigsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure.

Geht man noch über diese Gruppe hinaus, so gelangt man bekanntlich zu den stärksten anorganischen Säuren und den Sulfonsäuren mit so grosser Dissociationstendenz, dass sie dem Verdünnungsgesetz nicht mehr zu folgen scheinen, und ihre Dissociationskonstanten deshalb überhaupt nicht mehr bestimmbar sind. Hierher gehört bekanntlich die Schwefelsäure selbst. Solche Säuren lösen sich in letzterer wieder kryoskopisch abnorm und erhöhen deren Leitfähigkeit; sie sind also, gleich den sehr schwachen Säuren, wieder dissociiert in Schwefelsäure gelöst, aber natürlich nicht wie jene als Oxoniumsalze, sondern als Säuren, deren Dissociationstendenz $XOH \rightarrow XO' + H^{\cdot}$ so gross ist, dass sie sich selbst in schwefelsaurer Lösung betätigt. Hierher gehören die Sulfonsäuren und die phosphorige Säure. An der Spitze aller Säuren steht in schwefelsaurer wie in wässeriger Lösung (da die Chlorwasserstoffsäure wegen ihrer Unlöslichkeit hier ausscheidet) die Salpetersäure. Sie gibt kryoskopisch rund die Hälfte des berechneten Molekulargewichts, und elektrisch die grösste Leitfähigkeit, verhält sich also wie die stärkste Säure und wohl auch zugleich wie der vollkommenste Elektrolyt.

Der Einfluss der Natur der Ionen, namentlich die Beweglichkeit der Kationen in den als Sulfaten gelösten Stoffen muss durch genauere Versuche festgestellt werden. Doch lassen sich aus den bereits vorhandenen Daten wenigstens einige Schlüsse qualitativer Art ziehen.

Ordnet man die anorganischen Sulfate nach sinkenden Mittelwerten ihrer molekularen Leitfähigkeiten, so ergibt sich folgende Reihe:

Wasser = Hydroniumsulfat	$\Lambda = 71$
Ammoniak = Ammoniumsulfat	$\Lambda = 70$
Thalliumsulfat	$\Lambda = 69$
Rubidiumsulfat	$\Lambda = 67$
Kaliumsulfat	$\Lambda = 65$
Natriumsulfat	$\Lambda = 61$

Bei der Gleichheit des Anions sind die Differenzen also durch die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen bedingt. Diese Differenzen ändern sich bei den drei bisher untersuchten Alkalimetallen in schwefelsaurer Lösung auch in derselben Richtung, wie in wässeriger: die Ionenbeweglichkeit nimmt bei ihnen und auch bei dem Thallium mit steigendem Atomgewicht hier wie dort zu. Abweichend hiervon wandert aber das Ammonium hier nicht gleich rasch wie das Kalium,

sondern schneller als alle untersuchten Metallionen; es wird darin nur noch von dem andern wasserstoffhaltigen „zusammengesetzten" Metall, dem Hydronium, übertroffen, das somit hier an der Spitze aller Kationen steht.

Bei organischen Kationen scheint auch hier die Beweglichkeit mit zunehmendem Molekulargewicht abzunehmen; man vergleiche Diphenylamin ($\Lambda = 55$) mit Ammoniak ($\Lambda = 70$) und Methylalkohol ($\Lambda = 61$), sowie Dimethylpyron ($\Lambda = 51$) mit Wasser ($\Lambda = 71$). Doch ist das untersuchte Material noch zu dürftig, als dass man daraus allgemeinere Beziehungen ableiten dürfte, zumal auch Abweichungen von obiger Regel vorhanden zu sein scheinen.

Wasserstoff wandert auch hier am schnellsten; dies ergibt sich daraus, dass Salpetersäure, die in H_2SO_4 als Säure dissociiert sein muss, eine viel grössere Leitfähigkeit als die Sulfate und überhaupt als alle andern Stoffe besitzt. Auch eine andere merkwürdige und ohnedem unerklärliche Tatsache weist auf eine sehr grosse und geradezu „abnorme" Beweglichkeit des Wasserstoffions hin. Pyroschwefelsäure und Tellur, oder vielmehr Tellurschwefelsäure, $Te(H_2SO_4)_n$, sind kryoskopisch fast normal, können also nur wenig dissociiert sein. Trotzdem leitet erstere recht gut und letztere sogar ausserordentlich stark. Dies kann wohl nur dadurch erklärt werden, dass beide Säuren trotz ihres geringen Dissociationsgrades die Leitfähigkeit der schwefelsauren Lösung infolge der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffions stark vergrössern.

Auch noch eine andere Eigentümlichkeit ist zu berücksichtigen: die molekularen Leitfähigkeiten aller als Sulfate gelösten und im wesentlichen gleichartig dissociierten Stoffe unterscheiden sich in schwefelsaurer Lösung trotz der grossen Verschiedenheit der Kationen viel weniger voneinander, als in wässeriger Lösung. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen und auch verschieden beweglichen Kationen gegenüber der sehr grossen Wanderungsgeschwindigkeit des gemeinsamen Anions HSO_4 in H_2SO_4 stark zurücktreten, so dass letzteres „abnorm" beweglich sein dürfte. Dies ist aber kein Ausnahmefall, sondern nach der Arbeit von Daneel, sowie von K. S. Caldwell und mir[1]) über abnorm grosse Ionenbeweglichkeiten sogar zu erwarten, da diese Erscheinung bei allen Ionen in solchen Lösungsmitteln auftritt, die entweder dasselbe Anion oder dasselbe Kation zu bilden vermögen, wie der gelöste Stoff. Wie also Formiate in Ameisensäure und Acetate in Essigsäure, so leiten auch Sulfate in Schwefelsäure des-

[1]) Diese Zeitschr. **58**, 575 (1907).

halb abnorm gut, weil zu der eigentlichen Ionenwanderung noch eine chemische Reaktion des Anions mit der als Lösungsmittel dienenden undissociierten Säure hinzukommt. So wird das aus den Sulfaten gebildete Ion HSO_4 mit H_2SO_4 folgendermassen reagieren können:

$$HSO_4' + H_2SO_4 \rightarrow HSO_4H + HSO_4',$$

1 Mol. undissociierte Schwefelsäure kann also ein abdissociierbares H-Atom an das Ion HSO_4 abgeben, wodurch letzteres zu H_2SO_4 und ersteres zum Ion HSO_4' wird; dieses wirkt auf ein weiteres Nachbarmolekül H_2SO_4 in gleicher Weise usw. Das Ion HSO_4 erscheint danach in H_2SO_4 abnorm beweglich, obgleich diese Beweglichkeit nicht auf direkter Wanderung, sondern auf dem chemischen Vorgang des Überspringens von beweglichen Wasserstoffatomen beruht.

Zum Schlusse sei noch hervorgehoben, dass es genauern Versuchen vorbehalten bleibt, festzustellen, inwieweit die als Elektrolyte in schwefelsauer Lösung vorhandenen Stoffe wirklich, unabhängig von der Konzentration, konstante Molekulargrössen und namentlich konstante molekulare Leitfähigkeiten besitzen, innerhalb welcher Grenzen hier also das Gesetz von Kohlrausch in seiner ursprünglichen einfachsten Form: $\Lambda = u + v$, beispielsweise für die Sulfate als $\Lambda_{(RHSO_4)} = u_{(R)} + v_{(HSO_4)}$ gelten könnte.

Diese Versuche hat Herr F. Bergius mit einem von ihm konstruierten Apparate, bei dem alle Fehlerquellen möglichst ausgeschlossen sind, bereits begonnen.

Herrn Dr. Martin Lehmann, der die Methode zur Molekulargewichtsbestimmung in absoluter Schwefelsäure ausgearbeitet und auch die meisten Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt hat, statte ich für seine wertvolle Mitarbeiterschaft auch hierdurch meinen besten Dank ab.

Die Umwandlungstemperatur des Manganchlorürs ($MnCl_2 + 4H_2O$).

Von

Th. W. Richards und Franz Wrede.

(Mit 1 Figur im Text.)

Über die Verwendung der Umwandlungstemperaturen komplexer Systeme als sogenannter Fixpunkte für die Thermometrie hat der eine von uns mehrfach berichtet[1]), wie auch über Untersuchungen dieser Art, die sich auf das Sulfat und Bromid des Natriums bezogen. Für diese beiden Salze wurden dort die Umwandlungstemperaturen bei $32{\cdot}383 \pm 0{\cdot}001^0$, bezw. $50{\cdot}674\,(\pm 0{\cdot}005^0)$ bezogen auf die internationale Wasserstoffskala festgelegt, sowie ihre Verwendbarkeit für obengenannten Zweck nachgewiesen.

Im folgenden sollen nun die entsprechenden Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt werden, die sich auf ein weiteres Salz, das Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, beziehen.

Darstellung des Manganchlorürs.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Untersuchungsmaterials dienten das reinste Chlorür und das Nitrat des Handels. Es wurden so zwei verschiedene Präparate erhalten, deren Umwandlungspunkte eine gegenseitige Kontrolle der Reinheit gestatteten.

Die erste Reinigung des Manganchlorürs geschah durch vierfaches Umkristallisieren und Zentrifugieren aus dem gewöhnlichen destillierten Wasser des Laboratoriums. Für zwei weitere Kristallisationen war das Wasser noch zweimal unter besondern Vorsichtsmassregeln destilliert

---

[1]) Th. W. Richards: Die Übergangstemperatur des Natriumsulfats: ein neuer Festpunkt in der Thermometrie. Diese Zeitschr. **26**, 690 (1898). — Th. W. Richards und J. B. Churchill: Die Verwendung von Übergangstemp. kompl. Systeme zur Best. fester Punkte in der Thermometrie. Diese Zeitschr. **28**, 313 (1899). — Th. W. Richards und R. Cl. Wells: Neubestimmung der Umwandlungstemp. des Natriumsulfats bezogen auf die intern. Skala. Diese Zeitschr. **43**, 465 (1903). — Th. W. Richards und R. Cl. Wells: Die Umwandlungstemp. des Natriumbromids. Ein neuer definierter Punkt für die Thermometrie. Diese Zeitschr. **56**, 348 (1906). Auch: Dawson und Williams. Diese Zeitschr. **31**, 59 (1899).

worden. Von dem so erhaltenen Präparate Ia wurde alsdann ein Teil noch zweimal der Kristallisation aus reinstem, destilliertem Wasser unterworfen und so eine neue Fraktion Ib erhalten, deren Umwandlungspunkt mit dem von Ia verglichen wurde. Da hierbei eine Differenz nicht zu konstatieren war, konnten beide Präparate als rein betrachtet werden, zumal auch auf analytischem Wege die Spuren von Eisen, die im Ausgangsmaterial gefunden waren, nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Ausserdem wurde aus den zwei letzten Mutterlaugen und aus dem zu Bestimmungen benutzten Material ein weiteres Präparat Ic gewonnen, das sich bezüglich seines Umwandlungspunktes von Ia und Ib nicht unterschied (siehe Tabelle 1).

Zu Vorversuchen wurde teils das Ausgangsmaterial, teils die Fraktionen bis zum Präparat Ia verwendet: es zeigte sich — wie zu erwarten war — ein anfangs beträchtliches, später mit zunehmender Reinheit des Materials verschwindendes Ansteigen der Umwandlungstemperatur.

Die betreffenden unkorrigierten Resultate waren:

für das Ausgangsmaterial:		57·9°
„ die erste Fraktion		58·02°
„ „ zweite „		58·04°
„ „ vierte „		58·063°
„ „ sechste „	(Ia)	58·081°
„ „ achte „	(Ib)	58·082°
„ „ neunte „	(Ic)	58·081°

Für die Darstellung des Präparates II aus Mangannitrat wurde zunächst das Nitrat in der oben für das Chlorür angegebenen Weise durch Umkristallisieren aus destilliertem Wasser gereinigt bis zum Verschwinden der Eisenreaktion. Zur Überführung in Carbonat diente eine Ammoniumcarbonatlösung, die aus reinstem, technischem Ammoniumcarbonat und durch Destillation unter Verwendung eines Platinkühlers und einer Platinschale hergestellt war. Das in einer Platinschale ausgefällte Mangancarbonat wurde nun mehrfach mit Wasser ausgekocht, bis keine Salpetersäurereaktion mehr im Filtrat nachzuweisen war. Nach dem Aufnehmen mit reiner Salzsäure erwies sich das durch Eindampfen und dreimaliges Umkristallisieren aus reinstem, destilliertem Wasser erhaltene Manganchlorür als thermisch gleichwertig den Präparaten Ia, b und c (siehe Tabelle 1).

An dieser Stelle wollen wir noch bemerken, dass es angebracht ist, für die Bestimmungen das Salz in möglichst fein verteiltem Zustand anzuwenden, weil bei kleineren Kristallen die an der Reaktion teilnehmende Oberfläche grösser ist.

Ausführung der Messungen.

Nächst der Reindarstellung des Materials war für die Bestimmung des Umwandlungspunktes die exakte Ausführung der Thermometermessungen von Wichtigkeit.

Hierfür standen ausser einfacheren Hilfsthermometern zur Verfügung:

1. Ein Stabthermometer (Jenaer Glas 59 III) von ca. 48 cm Länge mit einem Skalenumfang von 0 bis 100° mit Erweiterungen zwischen 5 und 18° und zwischen 65 und 95°. Das Instrument war von C. Richter-Berlin eigens für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen nach Angabe hergestellt. Es wurden damit die Vorversuche sowohl als auch die Bestimmungen zum Nachweis der Konstanz des Umwandlungspunktes bei den verschiedenen reinsten Materialien ausgeführt. Letztere Bestimmungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Eine Prüfung dieses Instrumentes wurde vereitelt durch sein Zerbrechen vor Abschluss der Untersuchungen.

2. Ein Beckmannthermometer Nr. 30 von C. Richter. Glas 59 III. Die Masse dieses Instrumentes sind wenig grösser als die gewöhnlichen. Die Skala zeigt eine Teilung in Hundertstelgrade. 0·508° auf dieser Skala = 58·090° internationale Temperatur.

Mit diesem Instrument wurden alle Messungen, die mit dem unter 1. genannten Thermometer ausgeführt waren, kontrolliert. Die Resultate sind in der Tabelle 1 mit aufgeführt.

Durch Vergleichung mit Normalthermometern wurde in der Phys.-Techn. Reichsanstalt-Charlottenburg für die betr. Skalenstelle der Wert in Temperaturgraden der intern. Wasserstoffskala festgelegt.

Da, wie oben erwähnt, eine Auswertung in Graden für die mit dem unter 1. genannten Thermometer gewonnenen Zahlenresultate nicht möglich war, so wurden nach ausgeführter Prüfung des Beckmannthermometers die Versuche noch einmal mit dem reinsten Material wiederholt unter Benutzung eines weiteren

3. Stabthermometers Nr. 512 von C. Richter. Glas 59 III. Dieses Instrument umfasst bei einer Gesamtlänge von 65·5 cm die ganze in Zehntelgrade geteilte Skala von 0 bis 100°. Die Skala selbst hat eine Länge von 57 cm. Sämtliche Prüfungen sind für dieses Instrument mit der höchsten erreichbaren Genauigkeit auf der Phys.-Techn. Reichsanstalt ausgeführt, ebenso wie eine Vergleichung mit den dortigen Normalthermometern für die für unsere Zwecke in Betracht kommenden Skalenstellen.

Die mit diesem Thermometer gemessenen Werte, sowie die Korrektionen für Fadentemperatur, äussern Druck und Eispunktsdepression finden sich in Tabelle II. Ferner sind dort angegeben die durch Um-

rechnung erhaltenen Temperaturgrade nach der intern. Wasserstoffskala, sowie die zugehörigen Kontrollmessungen mit dem Beckmannthermometer.

Auch die Hilfsthermometer waren, da eine Zuverlässigkeit ihrer Angaben bis auf einige Hundertstelgrade nötig war, besonders geprüft, und zwar unter Benutzung des Umwandlungspunktes von reinem Manganchlorür und durch Vergleichung mit dem Normalthermometer „Richter 512".

Für die Ausführung der Bestimmung von Umwandlungspunkten ist bei Benutzung von Quecksilberthermometern wegen des Unterschiedes zwischen der Temperatur des Versuchs und der des Arbeitsraumes zur Vermeidung von Unsicherheiten in der Fadenkorrektion eine besondere Vorrichtung nötig, die es gestattet, von der nächsten Umgebung des Thermometers andere Temperaturen als die der Schmelze tunlichst auszuschliessen.

Ist daher wegen der Länge des Instrumentes ein Eintauchen in die Schmelze bis zur vollen Fadenlänge nicht ausführbar, so ist der „herausragende Faden" irgendwie auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Dieses Ziel erreichten T. W. Richards und R. Cl. Wells, indem sie das Thermometer bis an die Oberfläche der Schmelze mit einem Glasrohr umgaben, das von temperiertem und auf seine Temperatur dauernd kontrolliertem Wasser durchflossen war.

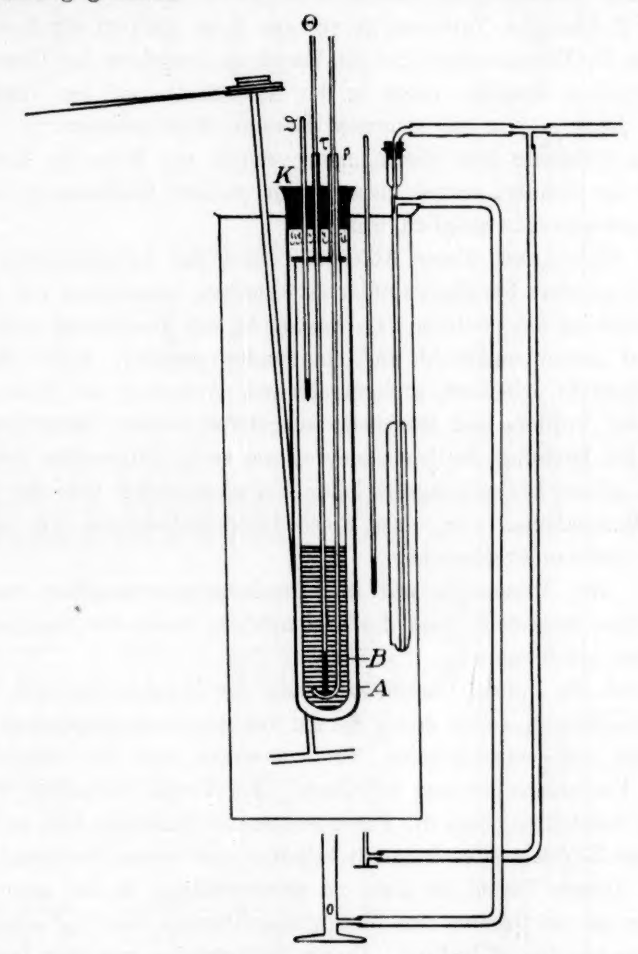
Eine Abänderung dieses Apparates sei an Hand der beistehenden Skizze beschrieben.

Als Thermostat diente ein mit Wasser gefülltes Becherglas von 52 cm Höhe und 14 cm Weite, das aussen mit Asbestpappe als Wärmeschutz umgeben war. In das Wasser tauchte bis dicht an seinen Rand ein starkwandiges, unten geschlossenes Rohr A von ca. 5 cm Durchmesser. Darin befand sich, durch Korkstückchen isoliert, das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Gefäss in Gestalt eines 38 cm langen Rohres B von 22 mm Weite. Dieses Rohr, sowie auch der Rührer waren aus gutem, unlöslichem Glase hergestellt.

Da der für die Untersuchung des Manganchlorürs in Betracht kommende Faden bei unserm Thermometer noch ca. 2 cm kürzer war als das Rohr B, so befand er sich vollständig innerhalb desselben, wenn das Instrument bis auf etwa 1 cm vom Boden in die Substanz eintauchte.

Ausserdem war das Rohr B durch einen Korkdeckel verschlossen, der mittels zweier Glasröhrchen mit dem Korkstopfen K fest verbunden war. Die beiden Röhrchen ϱ und τ dienten zugleich als Führung für den Rührer und das Thermometer Θ, die darin mittels Baumwolle eingepasst waren. Das Thermometer war ausserdem durch einen überge-

streiften, auf dem Rande von τ aufliegenden Gummiring in seiner Höhenstellung gehalten.



Das Fadenthermometer ϑ konnte in den Durchbohrungen in K und im Verschlussdeckel in senkrechter Richtung verschoben werden, um an verschiedenen Stellen in B die Temperatur zu kontrollieren: eine Differenz hat sich aber nie gezeigt.

Als zweckmässig erwies sich ferner, unterhalb von K noch einen Wattebausch zu befestigen.

Mehrfache Kontrollmessungen ergaben, dass die Temperatur im Rohr A nur sehr wenig, die in B fast gar nicht von kleineren Temperaturschwankungen des Thermostaten beeinflusst war.

Das Regulieren der Wärme des Wassers auf weniger als $1^0/_{00}$ besorgte ein gewöhnlicher Gasthermoregulator unter Mitwirkung eines langen, T-förmigen Turbinenrührers aus 1 cm starkem Kupferrohr.

Um die Thermometer und die Vorgänge innerhalb des Thermostaten beobachten zu können, waren in der Asbesthülle auf der Vorder- und auf der Rückseite je ein schmales Fenster offen gelassen.

Zur Ablesung der Thermometer wurde ein Fernrohr mit Mikrometerokular benutzt, mittels dessen eine genaue Bestimmung von $^1/_{100}$ des Skalenintervalls möglich war.

Die Gefahr, bei dieser Ablesung durch die verschiedenen Medien hindurch grössere Parallaxenfehler zu erhalten, beseitigten wir dadurch, dass einerseits die Stellung der Glaswände von Thermostat und Röhren möglichst genau senkrecht und zueinander parallel, sowie das Fernrohr wagerecht orientiert, andererseits jede Ablesung des Thermometers von seiner Vorder- und Rückseite ausgeführt wurde. Letzteres wurde durch eine Drehung des Instrumentes um seine Längsachse ermöglicht, was bei seiner Befestigungsart keine Schwierigkeiten bot: das Resultat dieser Massnahmen war, dass diese Doppelablesungen nie mehr als $4^0/_{1000}$ voneinander abwichen.

Bei den Messungen mit dem Beckmannthermometer wurde das Fernrohr so eingestellt, dass die Skalenstriche unter der Kapillare nicht gebrochen erschienen.

Durch die innere Übereinstimmung der Doppelablesungen bei den Stabthermometern, sowie durch die am Schluss wiedergegebenen Zahlenergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen war die Brauchbarkeit unserer Versuchsanordnung bewiesen. Als Vorteil derselben war aber auch zu betrachten, dass die Fadentemperatur beliebige Zeit auf Bruchteile eines Zehntelgrades konstant erhalten und ebenso bestimmt werden konnte. Dieser Vorteil ist nicht zu unterschätzen, da bei einer Fadenlänge von ca. 60 Graden eine Temperaturdifferenz von $^1/_{10}{}^0$ eine Fadenkorrektion von $^1/_{1000}{}^0$ bedingt. Durch Vorversuche war aber festgestellt, dass es nicht gelingt, den Faden auf einer geeigneten Temperatur zu erhalten, wenn auch nur ein kleines Stück davon sich in einem Luftraum befindet, der nicht absolut gegen den Einfluss anders temperierter Medien isoliert ist. Zieht man z. B. das Luftmantelrohr A so weit aus dem Thermostaten, dass eben der Faden in B oberhalb der Wasseroberfläche sichtbar wird, so zeigt das Fadenthermometer in verhältnismässig kurzer Zeit eine beträchtliche Temperaturdifferenz zwischen dem obern Teile von B und den innerhalb des Wassers liegenden Partien.

Tabelle 1.

Präparat Nr.	Stabthermometer Ablesung	Korrektion 1 : 1000°			Resultat	Beckmannschen Thermometer „Richter 30" Ablesung	Korrektur für äussern Druck und Faden in 1 : 1000°	Werte in Temperaturgraden der internationalen Wasserstoffskala
		Faden	Eispunkt	Äusserer Druck				
Ia	58·087°	— 2	+ 0	— 1	58·084°			
	58·081°	— 2	+ 3	— 1	58·081°			
	58·077°	— 2	+ 5	— 1	58·079°			
	58·077°	— 2	+ 7	— 1	58·081°	0·5078°	— 1	58·089°
					58·081°			
Ib	58·084°	— 1	0	— 2	58·081°			
	58·084°	— 1	0	— 2	58·081°			
	58·085°	— 2	+ 3	— 2	58·084°	0·5079°	— 2	58·088°
					58·082°			
Ic	58·077°	— 2	+ 5	— 2	58·078°	0·5081°	— 1	58·089°
	58·081°	— 1	+ 5	— 2	58·082°			
	58·083°	— 1	+ 3	— 2	58·083°	0·5082°	— 1	58·089°
					58·081°			
II	58·089°	— 5	+ 3	— 2	58·085°			
	58·089°	— 4	+ 3	— 2	58·086°	0·5075°	— 1	58·089°
					58·086°			

Tabelle 2.

Präparat Nr.	Stabthermometer „Richter 512" Ablesung	Korrektion in 1 : 1000° für			Summe	Resultat in Temperaturgraden der internationalen Wasserstoffskala	Beckmannschen Thermometer „Richter 30" Ablesung	Korrektur für Faden und äussern Druck in 1 : 1000°	Resultat in Graden der internationalen Wasserstoffskala
		Faden	depr. Eispunkt	äussern Druck					
Ib + Ib + II	58·334°	— 2							
	58·330°	— 0	+ 3	— 2	58·332°	(korr. nach der			
	58·334°	— 6				Reichsanstalt			
	58·330°	— 2	+ 3	— 2	58·329°	= — 0·240°)			
					58·331°	58·091°	0·5072°	— 1	58·088°
Ib	58·324°	— 0	+ 7	— 1	58·330°	58·090°	0·5076°	— 1	58 089°

Messungsergebnisse.

In der vorstehenden Tabelle 1 geben wir die Resultate wieder, die wir bei der Untersuchung der verschiedenen Präparate mit dem oben unter 1. besprochenen Stabthermometer, sowie mit dem später geprüften Beckmannthermometer „Richter 30" erhalten haben, ferner die Korrektionen, soweit diese bestimmt werden konnten. Die Messungsergebnisse mit dem Stabthermometer „Richter 512" und die zugehörigen Kontrollbestimmungen mit dem geprüften Beckmannthermometer finden sich in Tabelle 2.

Auf Grund dieses Zahlenmaterials glauben wir, aussprechen zu dürfen, dass als Umwandlungstemperatur des Manganchlorürs, für den Übergang der Kristallform mit 4 Mol. Wasser in diejenige mit 2 Mol. Wasser, der Wert 58·089° bezogen auf die internationale Wasserstoffskala anzunehmen ist mit einer Unsicherheit von weniger als $\pm$ 0·005°.

Zum Schluss wollen wir nicht versäumen, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E. Fischer und dem Herrn Präsidenten der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Geh. Rat Prof. Dr. Warburg für die Förderung, die sie unserer Arbeit haben angedeihen lassen, sowie Herrn Dr. Grützmacher von der Phys.-Techn. Reichsanstalt, der in zuvorkommendster Weise sich um die mühevollen Prüfungen unserer Thermometer verdient gemacht hat, auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

Zusammenfassung.

1. Für den Übergang von $MnCl_2 + 4H_2O$ in $MnCl_2 + 2H_2O$ und flüssige Phase wurde die Umwandlungstemperatur 58·089° $\pm <$ 0·005° nach der intern. Wasserstoffskala festgestellt.

2. Dieser Umwandlungspunkt des Manganchlorürs eignet sich als Fixpunkt für die Thermometrie wegen der leichten Reindarstellung des Salzes.

3. Es wurde ein neuer Thermostat konstruiert, der es gestattet, die Temperatur des „herausragenden Fadens" sehr nahe der des Quecksilbergefässes zu halten und genau zu bestimmen.

1. Chemisches Institut der Universität Berlin. 1. August 1907.

Beitrag zur elektromagnetischen Theorie der Extinktion und Dispersion in gasförmigen Stoffen[1]).

Von

Ladislaus Natanson.

Es wird jetzt allgemein angenommen, dass die Molekeln der materiellen Körper „Elektronen" oder kleine Teilchen mit bestimmter elektrischer Ladung enthalten. Die Schwingungen derartiger Teilchen um ihre Gleichgewichtslagen müssen von periodisch veränderlichen elektromagnetischen Kräften beeinflusst werden; wir sind daher imstande, die Erscheinungen der Dispersion und Extinktion auf Grund der Elektronenhypothese zu erklären, und aus dem detaillierten Studium der Dispersion und Extinktion dürfen wir hoffen, wichtige Fingerzeige über die Eigenschaften zu erlangen, welche den Elektronen und den auf die Elektronen einwirkenden Kräften zugeschrieben werden müssen.

§ 1. Im folgenden wollen wir einen homogenen isotropen Körper voraussetzen, der aus einer sehr grossen Anzahl Molekeln besteht. Wir nehmen an, dass jede Molekel als ein unabhängiges System behandelt werden kann. Wir behalten indessen die übliche Fundamentalannahme aller Molekulartheorien bei, der zufolge Mittelwerte von voneinander unabhängigen molekularen Grössen, die über endliche Mengen des betrachteten Mediums genommen werden, durchaus bestimmt und regelmässig sind.

Wir bezeichnen mit l die mittlere Entfernung benachbarter Molekeln und definieren l durch folgende Gleichung, in der M die Zahl der Molekeln pro Volumeneinheit bedeutet:

$$Ml^3 = 1. \tag{1}$$

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass wenigstens dem Anscheine nach regelmässige Lichtwellen sich durch das Medium fortpflanzen können, müssen wir annehmen, dass das Verhältnis von l zu der Wellenlänge λ eine kleine Grösse, etwa $= \beta$, ist. Es ist also:

$$\beta = \lambda^{-1} M^{-1/3}. \tag{2}$$

---

[1]) Aus dem englischen Original, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Séance du 8. Avril 1907, übersetzt von H. v. Halban.

Falls es sich um Gase handelt — und mit diesen wollen wir uns hauptsächlich befassen — kann man β berechnen. Setzen wir für ein ccm Gas bei 0° und 760 mm:

$$M = 4 \,.\, 10^{19}$$

(s. J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1904, § 8), so erhalten wir:

$$\text{für } \lambda = 3{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm} \,\ldots\, \beta = 0{\cdot}0081$$
$$\text{für } \lambda = 8{\cdot}1 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm} \,\ldots\, \beta = 0{\cdot}0036.$$

Da der Einfluss der Molekularbewegung auf die Dispersion und Extinktion unter gewöhnlichen Umständen sehr klein ist, so soll er nicht weiter berücksichtigt werden.

§ 2. Betrachten wir einen Punkt (x, y, z) des Mediums. In diesem Punkt seien H der magnetische Vektor, E der elektrische Vektor, P die elektrische Polarisation und i der Leitungsstrom. Wir haben dann die Maxwell-Lorentzschen Fundamentalgleichungen:

$$\operatorname{curl} H = 4\pi a\left(i + \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{4\pi}\frac{\partial E}{\partial t}\right) \tag{I}$$

$$\operatorname{curl} E = -a\frac{\partial H}{\partial t}. \tag{II}$$

In diesen Gleichungen ist a ein konstanter Koeffizient, der bei passender Wahl der Einheiten durch $1/c$ ersetzt werden kann, wo c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen im freien Äther bezeichnet.

Betrachten wir eine elektromagnetische Störung, die sich in der Richtung der z-Achse fortpflanzt. Es sei:

$$\begin{array}{llll} E_x = E(z,t) & P_x = P(z,t) & i_x = i(z,t) & H_x = 0 \\ E_y = 0 & P_y = 0 & i_y = 0 & H_y = H(z,t) \\ E_z = 0 & P_z = 0 & i_z = 0 & H_z = 0; \end{array}$$

Diese Gleichungen stellen offenbar eine ebene, linear polarisierte Transversalwelle dar. Die Formeln (I) und (II) nehmen dann die spezielle Gestalt an:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(E_x + 4\pi P_x) + 4\pi\frac{\partial i_x}{\partial t} - c^2\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = 0. \tag{III}$$

Diese Beziehung — die verallgemeinerte Gleichung der Wellenfortpflanzung — geht natürlich in die bekannte Telegraphengleichung über, sobald man die üblichen Maxwellschen Annahmen bezüglich P_x und i_x macht.

§ 3. Im folgenden wollen wir annehmen, dass die Komponenten E_x, H_y, P_x, i_x, sämtlich den Faktor enthalten:

$$\varepsilon^{\iota n(t-bz)}; \tag{1}$$

Hierin ist b eine komplexe Konstante und n die Schwingungsfrequenz des einfallenden Lichtstrahls. Es ist wohlbekannt, dass die natürlichen Schwingungen keineswegs vollkommenen Wellenzügen von derartig einfachem Typus entsprechen, wie wir sie hier betrachten; wir müssen deshalb im Auge behalten, dass die von uns gemachten Annahmen wahrscheinlich nur einen ersten Schritt in der Richtung der vollständigen Lösung darstellen. Wenn wir (1) als den veränderlichen Teil der Ausdrücke von E_x, H_y, P_x und i_x annehmen, so finden wir aus (III) § 2:

$$b^2 c^2 - 1 = \frac{4\pi}{E_x}\left(P_x - \frac{\iota}{n}\, i_x\right). \tag{2}$$

Nehmen wir ferner an, dass:

$$bc = \nu - \iota\varkappa; \tag{3}$$

dann wird E_x von

$$\exp.\left\{-\frac{2\pi\varkappa z}{\lambda} + \iota n\left(t - \frac{\nu z}{c}\right)\right\} \tag{4}$$

abhängen und t, resp. z in keiner andern Weise explizit enthalten; λ bedeutet hier die Wellenlänge (im Vakuum), auf die sich n bezieht. Aus der Formel (4) geht hervor, dass die Grösse $\varkappa$ als Extinktionskoeffizient[1]) des Mediums bezeichnet werden kann, und dass die Grösse ν dem Brechungsindex in (vollkommen) durchsichtigen Körpern entspricht.

Aus (2) und (3) erhalten wir:

$$(\nu - \iota\varkappa)^2 - 1 = \frac{4\pi}{E_x}\left(P_x - \frac{\iota}{n}\, i_x\right). \tag{IV}$$

Diese Gleichung ist die Fundamentalgleichung in der Theorie der Dispersion und Extinktion. Ein weiterer Ausbau ist jedoch nur möglich, wenn die Werte von $\frac{P_x}{E_x}$ und $\frac{i_x}{E_x}$ sich berechnen lassen, und dies kann wiederum nur auf Grund spezieller Annahmen über die Bewegung der im Körper enthaltenen Elektronen geschehen.

§ 4. In der vorliegenden Abhandlung soll der Leitungsstrom (bedingt durch freie Elektronen) nicht in Betracht gezogen werden, folg-

---

[1]) Vgl. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. III, §§ 5 u. 6. Leipzig (1905).

lich kommt es für uns nur darauf an, den Wert des Verhältnisses $\frac{P_x}{E_x}$ zu finden. Wir schreiten jetzt zu dieser Berechnung. Wir beginnen damit, dass wir die Bewegungsgleichung eines Elektrons niederschreiben, das in einer Molekel unter dem Einfluss äusserer und innerer Kräfte schwingt.

Es sei e die elektrische Ladung eines Elektrons, das zu einer bestimmten Klasse oder Kategorie gehört; es sei ferner N die in der Volumeneinheit des Mediums enthaltene Zahl der Elektronen der betrachteten Gattung. Schreiben wir ξ, η, ζ für die Komponenten der Verschiebung des Elektrons (gerechnet von seiner Gleichgewichtslage), so haben wir:

$$P_x = \Sigma e\xi N \qquad P_y = \Sigma e\eta N \qquad P_z = \Sigma e\zeta N; \tag{1}$$

wobei die Summierung sich über die Volumeneinheit des Mediums erstreckt und sich auf alle vorhandenen Elektronengattungen zu beziehen hat.

Schreiben wir die Bewegungsgleichung in der Richtung der x-Achse

$$\ddot{\xi} + 2k\dot{\xi} + n_0^2\xi = \frac{e}{m}(E_x + \bar{\omega} P_x). \tag{2}$$

Hier bedeuten: m die effektive Masse des Elektrons, n_0 die Frequenz der freien oder „natürlichen" Schwingung, k einen konstanten Koeffizienten und $\bar{\omega}$ einen numerischen Faktor, dessen Wert von H. A. Lorentz erörtert worden ist. Er findet[1]), dass in gewissen einfachen Fällen $\bar{\omega}$ den Wert $^4/_3\pi$ hat, und meint, dass im allgemeinen sein Wert nicht sehr verschieden von $^4/_3\pi$ sein wird. Wenn wir daher schreiben:

$$\bar{\omega} = {}^4/_3\pi(1 + \sigma), \tag{3}$$

so wird σ klein im Vergleich zur Einheit sein. Andererseits darf nicht vergessen werden, dass die Grösse σ von der Dichte des Körpers und ferner von der Art der auf das Elektron wirkenden elastischen Kraft, d. h. von dem Werte von n_0 abhängen muss[2]).

Es ist zweifelhaft, inwieweit wir berechtigt sind, anzunehmen, dass die Gleichung (2) mit einem gewissen Grade von Annäherung das Gesetz der elektrischen Schwingung in einer Molekel darstellt. Auf die Schwierigkeit, von der Natur wahrer reibender Kräfte Rechenschaft zu geben, die auf das schwingende Elektron einwirken sollten, ist von verschiedenen

---

[1]) La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants, Leiden (1892), §§ 105 u. 106.

[2]) Ebenda § 106.

Autoren hingewiesen worden. H. A. Lorentz indessen hat in zwei wichtigen Abhandlungen[1]) gezeigt, dass molekulare Stösse, welche die regelmässige Folge (an sich) ungedämpfter Schwingungen stören, etwas der Dämpfung Verwandtes hervorbringen können. In § 10 wird die Theorie eingehender betrachtet werden, und man wird sehen, dass (wie Lorentz gezeigt hat), die allgemeine Form der Bewegungsgleichung von diesem Standpunkt aus aufrecht erhalten werden kann, wenn auch den Konstanten k und sogar n_0 eine andere Bedeutung beigelegt werden muss.

Man könnte auch von dem durch Strahlung verursachten Energieverlust eine dämpfende Wirkung auf das Elektron erwarten. Diese Seite der Frage ist von Planck eingehend untersucht worden[2]). Für unsern augenblicklichen Zweck genügt es, zu bemerken, dass infolge der Strahlung ein Ausdruck der Form:

$$-{}^2/_3 \frac{e^2}{m c^3} \dddot{\xi} \tag{4}$$

in der Bewegungsgleichung auftreten wird, und wir daher unter der Annahme, dass die Strahlung gering ist, von diesem Standpunkt aus berechtigt sind, Gleichung (2) auch weiterhin als gültig zu betrachten, wenn wir nur annehmen, dass:

$$k = \frac{e^2 n_0^2}{3 m c^3}. \tag{5}$$

§ 5. Augenscheinlich lässt sich gegen die Bewegungsgleichung der angenommenen Form noch der Einwand erheben, dass sie die gegenseitige Einwirkung der zu einer Molekel gehörigen Elektronen nicht in Betracht zieht. Im allgemeinen muss eine materielle Molekel (selbst in den einfachsten Fällen) wahrscheinlich als ein äusserst kompliziertes elektrisches System angesehen werden; wir befinden uns jedoch vorläufig in völliger Unkenntnis über die nähere Natur der Gesetze, welche den Bau eines solchen Systems beherrschen.

Indem wir diese Schwierigkeit, wohl die grösste, welche in dieser Frage noch zu überwinden ist, beiseite lassen, kehren wir zu Gleichung (2) des § 4 zurück und setzen (indem wir die natürliche Schwingung des Elektrons völlig ignorieren) als eine Lösung:

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{\iota n t}. \tag{1}$$

Nun erhalten wir aus (1) und (2) § 4:

---

[1]) Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Versl. d. W. e. Nat. Afd., Deel VI, Amsterdam (1898) 506 en 555. — Kon. Akad. te Amsterdam, Proc., Meet. of Dec. 30, 591 (1905).

[2]) Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin: 1902, 470 (1. Mai 1902); 1903, 480 (30. April 1903); 1904, 740 (21. April 1904); 1905, 382 (6. April 1905).

$$P_x = \frac{E_x U}{1 - \bar{\omega} U}, \tag{2}$$

wo:
$$U = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0^2 - n^2 + 2kn\iota}. \tag{3}$$

Schreiben wir:

$$\mathfrak{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{n_0^2 - n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}, \tag{4}$$

$$\mathfrak{B} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}, \tag{5}$$

$$\mathfrak{M} = 1 - 2\bar{\omega}\mathfrak{A} + \bar{\omega}^2 (\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2), \tag{6}$$

so erhalten wir:

$$U = \mathfrak{A} - \iota \mathfrak{B}, \tag{7}$$

und aus (2) ergibt sich:

$$\frac{P_x}{E_x} = \frac{1}{\mathfrak{M}} \left\{ \mathfrak{A} - \bar{\omega}(\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2) - \iota \mathfrak{B} \right\}. \tag{8}$$

Daher ergibt Gleichung (IV) § 3:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{4\pi}{\mathfrak{M}} \{ \mathfrak{A} - \bar{\omega}(\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2) \}, \tag{Va}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{4\pi}{\mathfrak{M}} \mathfrak{B}. \tag{Vb}$$

Auf diese Gleichungen werden wir im folgenden öfter zurückzukommen haben.

§ 6. Wir betrachten nun einige besondere Fälle. Setzen wir $\sigma = 0$. Wir müssen dann in (V) und (6) § 5 für $\bar{\omega}$ den Wert $^4/_3\,\pi$ einsetzen. Unsere Formeln lauten dann:

$$^1/_3(\nu^2 - \varkappa^2 + 2) = \frac{1}{\mathfrak{M}}(1 - {}^4/_3\pi\mathfrak{A}), \tag{1}$$

$$^2/_3\nu\varkappa = \frac{1}{\mathfrak{M}} \cdot {}^4/_3\pi\mathfrak{B} \tag{2}$$

und:
$$\mathfrak{M} = (1 - {}^4/_3\pi\mathfrak{A})^2 + ({}^4/_3\pi\mathfrak{B})^2, \tag{3}$$

woraus man $(1 - {}^4/_3\pi\mathfrak{A})$ und $^4/_3\pi\mathfrak{B}$ erhalten kann. Wir erhalten:

$$\frac{(\nu^2 - \varkappa^2 + 2)(\nu^2 - \varkappa^2 - 1) + 4\nu^2\varkappa^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 + 2)^2 + 4\nu^2\varkappa^2} = {}^4/_3\pi\mathfrak{A}, \tag{4}$$

$$\frac{2\nu\varkappa}{(\nu^2 - \varkappa^2 + 2)^2 + 4\nu^2\varkappa^2} = {}^4/_9\pi\mathfrak{B}. \tag{5}$$

Man wird einsehen, dass Formel (4) zu einer Klasse von Gleichungen gehört, von denen die von H. A. Lorentz 1879 gefundene die be-

kannteste ist. Um dies ersichtlich zu machen, wollen wir für alle vorhandenen Klassen von Elektronen $k = 0$ setzen; es ist dann $\mathfrak{B} = 0$, $\varkappa = 0$. Formel (4) reduziert sich auf:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = {}^4/_3 \pi \mathfrak{A}, \tag{6}$$

wo $\mathfrak{A}$ gegeben ist durch [vgl. (4) § 5]:

$$\mathfrak{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0{}^2 - n^2}. \tag{7}$$

Gleichungen (6) und (7) stellen das berühmte Lorentzsche Theorem dar. Man kann natürlich ihre angenäherte Gültigkeit annehmen in solchen Fällen, wo k für alle Arten Elektronen sehr klein, und $n_0{}^2 - n^2$ verhältnismässig gross ist.

§ 7. Als zweites Beispiel wollen wir den Fall betrachten, wo σ von 0 verschieden, und $k = 0$ ist. Mit Hilfe der allgemeinen Gleichungen (V) und (6) des § 5 schliessen wir, dass in diesem Falle:

$$\nu^2 - 1 = \frac{4\pi\mathfrak{A}}{1 - \tilde{\omega}\mathfrak{A}}. \tag{1}$$

Indem wir für $\tilde{\omega}$ seinen Wert aus (3) § 4 einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2 + \sigma(\nu^2 - 1)} = {}^4/_3 \pi \mathfrak{A}. \tag{2}$$

Hier muss $\mathfrak{A}$ aus Gleichung (7) § 6 entnommen werden. Für $\sigma = 0$ reduziert sich auch diese Gleichung auf das Lorentzsche Theorem.

§ 8. Die Annahme:

$$\tilde{\omega} = 0 \tag{1}$$

ist in zahlreichen Arbeiten über Dispersion implizite angenommen worden. Rein theoretisch gesprochen, ist diese Annahme natürlich falsch. Indessen gibt es zweifellos Fälle, wo sie der Wahrheit ziemlich nahe kommt. Dies wird aus den §§ 11 und 27 unten klar hervorgehen. Aus (6) § 5 ersehen wir, dass in diesem Falle:

$$\mathfrak{M} = 1. \tag{2}$$

Die Formeln (V) reduzieren sich dann auf:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = 4\pi\mathfrak{A}, \quad 2\nu\varkappa = 4\pi\mathfrak{B}, \tag{3}$$

wo $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ wie früher durch (4) und (5) § 5 gegeben sind[1]). Diese Grössen lassen sich auch auf die Form bringen:

---

[1]) Vgl. z. B. Gleichung (18) S. 368 im Lehrbuch der Optik von P. Drude (2. Aufl. Leipzig 1906), welche abgesehen von der Bezeichnungsweise mit den oben gegebenen Gleichungen (3) übereinstimmt.

$$\mathfrak{A} = \sum \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2}, \tag{4}$$

$$\mathfrak{B} = \sum \frac{D\Gamma\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2\lambda^2}, \tag{5}$$

wo die Konstanten D und Γ definiert sind durch:

$$D = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{\lambda_0^2}{4\pi^2 c^2}, \qquad \Gamma = \frac{k\lambda_0^2}{\pi c}. \tag{6}$$

Die Formeln (4), (5) und (6) sind von einiger Bedeutung, weil ein grosser Teil dessen, was über Dispersion gearbeitet worden ist (z. B. von Ketteler, Pflüger und andern Physikern), auf diesen oder nahe verwandten Gleichungen beruht.

§ 9. Wir gehen nun zur Betrachtung des Verhaltens von Körpern über, welche nur eine Art von Elektronen enthalten. Obgleich die meisten der unter dieser Voraussetzung erhaltenen Resultate nicht auf die weniger einfach gebauten physikalischen Körper anwendbar sein dürften, ist die Betrachtung dieses Falles doch vom grössten Interesse und wäre auch jedenfalls schwer zu umgehen.

Wir haben in diesem Falle:

$$\mathfrak{A} = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{n_0^2 - n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}, \tag{1}$$

$$\mathfrak{B} = \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}, \tag{2}$$

$$\mathfrak{M} = \frac{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + 4k^2 n^2}. \tag{3}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen können wir nun die Gleichungen (V) § 5 in der Form schreiben:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]}{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2} \tag{4}$$

$$2\nu\varkappa = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{[n_0^2 - n^2 - (\tilde{\omega} e^2 N/m)]^2 + 4k^2 n^2}. \tag{5}$$

Setzen wir:

$$g = {}^4/_3\pi \frac{e^2 N}{m n_0^2}(1 + \sigma), \tag{6}$$

dann können wir für den in (4) und (5) in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck schreiben:

$$n_0^2(1 - g) - n^2. \tag{7}$$

Führen wir diese Substitution aus, so werden die Gleichungen (4) und (5) mit zwei Gleichungen identisch, welche sich aus der Planck-

schen Theorie unter den Voraussetzungen $\sigma = 0$ und $k = \frac{e^2 n_0^2}{3 m c^3}$ (vgl. § 4) leicht ableiten lassen[1]).

Es kann hier eine interessante Bemerkung gemacht werden. Wenn wir in (4) und (5) die Schwingungszahlen durch Wellenlängen ausdrücken, wie es in § 8 geschah, erhalten wir:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{4\pi D \lambda^2 [\lambda^2 (1-g) - \lambda_0^2]}{[\lambda^2 (1-g) - \lambda_0^2]^2 + \Gamma^2 \lambda^2}, \tag{8}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{4\pi D \Gamma \lambda^3}{[\lambda^2 (1-g) - \lambda_0^2]^2 + \Gamma^2 \lambda^2}, \tag{9}$$

wo D und Γ wie oben durch die Gleichungen (6) § 8 definiert sind. Setzen wir nun für k in der zweiten Formel (6) § 8 den speziellen Wert, den diese Konstante in der Planckschen Theorie annimmt, nämlich $\frac{e^2 n_0^2}{3 m c^3}$, so wird:

$$\Gamma = {}^4/_3\, \pi \frac{e^2}{m c^2}. \tag{10}$$

Diese Gleichung enthält keinen von der Natur des Stoffes abhängigen Faktor mehr. Γ ist also in der Planckschen Theorie eine universelle Konstante. Wir wollen der Anschaulichkeit halber den Fall eines langsam sich bewegenden kugelförmigen Teilchens betrachten, dessen Ladung e, und dessen Radius a sein mögen. Die Ladung e möge über die Kugelfläche gleichförmig verteilt sein. Ist dann m rein elektromagnetischen Ursprungs, so haben wir:

$$m = 2e^2 / 3ac^2, \tag{11}$$

und Γ nimmt die einfache Form an:

$$\Gamma = 2\pi a. \tag{12}$$

Nehmen wir eine gleichförmige Verteilung der Ladung e über das Volumen der Kugel an, so finden wir:

$$\Gamma = {}^5/_3\, \pi a. \tag{13}$$

Es folgt, dass Γ von der Grössenordnung 10^{-12} cm sein und für alle Stoffe, auf die die Plancksche Theorie anwendbar ist, denselben Wert haben muss.

§ 10. In seiner Extinktionstheorie setzt Lorentz voraus, dass ein schwingendes Elektron keinen dämpfenden Kräften unterworfen ist. In-

[1]) Um dies zu tun, haben wir nur $\nu^2 - \varkappa^2$ und $2\nu\varkappa$ durch die Planckschen α und β auszudrücken (siehe Sitzungsberichte 1902, § 9 S. 488) und in die so erhaltenen Gleichungen die Werte für α und β einzusetzen, welche sich aus den Planckschen Beziehungen (24) S. 488 und (17) S. 486 ergeben.

folgedessen beschränkt er die Lösung der Bewegungsgleichung nicht auf die erzwungene Schwingung allein, sondern er betrachtet die allgemeine Lösung, welche selbstverständlich die natürliche Schwingung mit einschliesst. Nun wird die Wirkung der Zusammenstösse zwischen den Molekülen, z. B. eines gasförmigen Körpers, darin bestehen, dass die Schwingung des Elektrons (viele Male in der Sekunde) vollständig gestört und in eine Bewegung ganz anderer Art verwandelt wird. Bezeichnen wir mit t_0 den Zeitpunkt des letzten Stosses, den das Elektron empfangen hat; die willkürlichen Konstanten der natürlichen Schwingung werden dann durch die Bedingung festgelegt, dass $\Sigma\xi_0$ und $\Sigma\dot{\xi}_0$ Null sind, und wenn $\vartheta = t - t_0$ die Zeit bedeutet, welche seit dem letzten Zusammenstoss verflossen ist, kann ξ für einen gegebenen Wert von ϑ ermittelt werden.

Aus dem Maxwellschen Gesetz der Verteilung der molekularen Geschwindigkeiten ergibt sich, dass die Zahl der Moleküle (in der Volumeneinheit), für welche ϑ zwischen gegebenen Grenzen, z. B. ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, liegt, in jedem Augenblick durch:

$$\frac{4\,d\vartheta}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dv\,v^2 B(v)\,\varepsilon^{-v^2/\alpha^2}\,\varepsilon^{-B(v)\cdot\vartheta} \tag{1}$$

ausgedrückt wird. In dieser Formel bedeutet α den Geschwindigkeitsmodulus, d. h. die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, und $d\vartheta\,B(v)$ die Zahl von Stössen, die ein Molekül (welches sich mit der Geschwindigkeit v bewegt) in der Zeit $d\vartheta$ ausführt. Bekanntlich besteht für diese Grösse die Beziehung:

$$vB(v) = \sqrt{\pi}\,MR^2\alpha^2\left\{x\,\varepsilon^{-x^2} + (2x^2+1)\int_0^x dz\,\varepsilon^{-z^2}\right\}. \tag{2}$$

Hier bedeutet M die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit (vgl. § 1), R den Radius der molekularen „Wirkungssphäre" und:

$$x = \frac{v}{\alpha}. \tag{3}$$

Nun scheint die Rechnung nicht weiter ausführbar zu sein, wenn man von dem Ausdruck (1) in der oben angegebenen Form ausgeht. Setzen wir aber für $B(v)$ seinen Mittelwert C:

$$C = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dv\,v^2\,\varepsilon^{-v^2/\alpha^2}\,B(v)$$

$$= 2\sqrt{2}\,\pi\,MR^2\alpha, \tag{4}$$

so reduziert sich Ausdruck (1) auf:

$$d\vartheta\, C\varepsilon^{-C\vartheta}, \tag{5}$$

und stimmt so mit dem von Lorentz gebrauchten nahe überein.

Unter diesen Voraussetzungen folgt, dass wir für die mittlere Elongation eines (zu einer bestimmten Klasse gehörigen) Elektrons schreiben können:

$$\bar{\xi} = \frac{e(E_x + \tilde{\omega} P_x)}{m(n_0^2 - n^2)} (\mathfrak{A} + \iota \mathfrak{B}), \tag{6}$$

wo:
$$\mathfrak{A} = 1 - \frac{C^2}{2n_0}\left\{\frac{n_0 + n}{C^2 + (n_0 - n)^2} + \frac{n_0 - n}{C^2 + (n_0 + n)^2}\right\}, \tag{7}$$

$$\mathfrak{B} = -\frac{C(n_0^2 - n^2)}{2n_0}\left\{\frac{1}{C^2 + (n_0 - n)^2} - \frac{1}{C^2 + (n_0 + n)^2}\right\}. \tag{8}$$

Setzen wir nun:

$$C^2 + n_0^2 - n^2 = R, \qquad 2Cn = S, \tag{9}$$

so haben wir:

$$[C^2 + (n_0 + n)^2][C^2 + (n_0 - n)^2] = R^2 + S^2; \tag{10}$$

infolgedessen wird aus (7) und (8):

$$(R^2 + S^2)\mathfrak{A} = (n_0^2 - n^2)R, \tag{11}$$

$$(R^2 + S^2)\mathfrak{B} = -(n_0^2 - n^2)S. \tag{12}$$

Wenden wir uns wieder zu § 5 zurück. Man sieht, dass nach der Lorentzschen Theorie Gleichung (2) § 5 noch gilt, wenn wir setzen:

$$U = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{R - \iota S}{R^2 + S^2}. \tag{13}$$

Mit andern Worten: wenn wir statt durch die Formeln (4) und (5) § 5 die Bedeutung der Zeichen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ durch die folgenden definieren:

$$\mathfrak{A} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{C^2 + n_0^2 - n^2}{(C^2 + n_0^2 - n^2)^2 + 4C^2 n^2}, \tag{14}$$

$$\mathfrak{B} = \sum \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2Cn}{(C^2 + n_0^2 - n^2)^2 + 4C^2 n^2}, \tag{15}$$

so können (V) und (6) § 5 nach Lorentz' Theorie noch immer als gültig betrachtet werden.

Natürlich gilt derselbe Schluss für jedes aus (V) und (6) § 5 gewonnene Resultat, z. B. für die Beziehungen (4) und (5) § 6.

§ 11. Kehren wir nun zu dem bereits in § 9 betrachteten Fall einer monoelektronischen Substanz zurück, so können wir, unsere Ergebnisse zusammenfassend, schliessen, dass in diesem Falle:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{F}{F^2 + 4k^2 n^2}, \tag{1}$$

$$2\nu\varkappa = 4\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{2kn}{F^2 + 4k^2 n^2}, \tag{2}$$

wo:

$$F = n_0^2 - n^2, \text{ in Drudes Theorie,} \tag{3}$$

$$= n_0^2 - n^2 - \tfrac{4}{3}\pi e^2 N/m, \text{ in Plancks Theorie,} \tag{4}$$

$$= n_0^2 - n^2 + C^2 - \tfrac{4}{3}\pi (1 + \sigma) e^2 N/m, \text{ in Lorentz' Theorie,} \tag{5}$$

wo:

$$k = \text{unbekannte Konstante, in Drudes Theorie,} \tag{6}$$

$$= \frac{e^2 n_0^2}{3mc^3}, \text{ in Plancks Theorie,} \tag{7}$$

$$= C, \text{ in Lorentz' Theorie.} \tag{8}$$

Auch die in § 9 gegebenen Gleichungen können in das Schema eingefügt werden: wir müssen setzen:

$$F = n_0^2 - n^2 - \tfrac{4}{3}\pi (1 + \sigma) e^2 N/m, \tag{9}$$

$$k = \text{unbekannte Konstante.} \tag{10}$$

Aus (1) und (2) können F und $2kn$ ermittelt werden. Indem wir der Kürze halber schreiben:

$$\frac{\nu^2 - \varkappa^2 - 1}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2} = f(\nu, \varkappa) \tag{11}$$

$$\frac{2\nu\varkappa}{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2} = g(\nu, \varkappa) \tag{12}$$

erhalten wir:

$$F = 4\pi \frac{e^2 N}{m} f(\nu, \varkappa) \tag{13}$$

$$2kn = 4\pi \frac{e^2 N}{m} g(\nu, \varkappa). \tag{14}$$

§ 12. Als Beispiel für die Anwendung der Formel (13) § 11 wollen wir annehmen, dass der Ausdruck F die Form (4) § 11 hat. Wir haben dann:

$$n_0^2 - n^2 = \tfrac{4}{3}\pi \frac{e^2 N}{m} \{1 + 3f(\nu, \varkappa)\}. \tag{1}$$

Hieraus erhalten wir durch Einsetzen aus (11) § 11:

$$\frac{(\nu^2 - \varkappa^2 - 1)^2 + 4\nu^2\varkappa^2}{(\nu^2 - \varkappa^2 + 2)(\nu^2 - \varkappa^2 - 1) + 4\nu^2\varkappa^2} = \tfrac{4}{3}\pi \frac{e^2 N}{m} \cdot \frac{1}{n_0^2 - n^2} \tag{2}$$

Ebenso wie Gleichung (4) § 6 schliesst diese Formel das Lorentzsche Theorem als Spezialfall ein, ist aber weniger allgemein als (4) § 6, weil sie auf der Annahme einer monoelektronischen Substanz beruht.

§ 13. Angenommen, wir hätten es mit einer monoelektronischen Substanz in einem Teil des Spektrums zu tun, welcher von dem Absorptionsstreifen dieser Substanz weit entfernt ist.

Aus Formel (13) § 11 ergibt sich dann:

$$(\nu^2 - 1) F = 4\pi e^2 N / m. \tag{1}$$

Wendet man diese Beziehung auf entgegengesetzte Seiten des Absorptionsstreifens an, so kommt:

im Gebiete kleiner Werte von n: $F > 0$, $\nu^2 > 1$, (2)

im Gebiete grosser Werte von n: $F < 0$, $\nu^2 < 1$. (3)

Für $\lambda = 0$ wird $\nu = 1$, und für $\lambda = \infty$ erhalten wir:

$$K = \frac{1 + 2g + \sigma(1-g)}{(1+\sigma)(1-g)}, \tag{4}$$

wo g durch (6) § 9 gegeben ist, und K die Dielektrizitätskonstante bedeutet.

Falls $\varkappa$ nicht vernachlässigt werden darf, kann man von Formel (2) des vorhergehenden Paragraphen Gebrauch machen. Betrachten wir eine Stelle des Spektrums, wo:

$$\lambda < \lambda_0. \tag{5}$$

Aus (2) § 12 geht hervor, dass in diesem Falle:

$$(\nu^2 - \varkappa^2 + 2)(\nu^2 - \varkappa^2 - 1) + 4\nu^2\varkappa^2 < 0; \tag{6}$$

daher:

$$(\nu^2 - 1 + \varkappa^2)^2 + \varkappa^2 + 3(\nu^2 - 1) < 0. \tag{7}$$

Hieraus geht hervor, dass für $\lambda < \lambda_0$ der Index $\nu < 1$ sein muss.

Die Annahme, dass die allgemeinen Eigenschaften irgend einer wirklichen Substanz mit denen des monoelektronischen Modells genau übereinstimmen, ist natürlich a priori sehr unwahrscheinlich. Im folgenden wird sich jedoch zeigen, dass innerhalb gewisser Grenzen des Spektrums die Dispersion einiger Gase den aus dieser vereinfachten Annahme abgeleiteten Gesetzen zu folgen scheint. Man kann dem Verhalten solcher Körper Rechnung tragen, wenn man den Bau der Ausdrücke $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ (§ 5 und § 10) in Betracht zieht. Von dem ersten hängt die Dispersion in der Hauptsache ab, der zweite, $\mathfrak{B}$, bedingt praktisch allein die Grösse der Absorption. Die gewonnene Erklärung würde noch durch die Annahme wesentlich verbessert werden, dass in einem gegebenen Volumen der Substanz Elektronen verschiedener Art in sehr verschiedener Menge vorkommen.

§ 14. Die Theorie der Optik verdankt Prof. R. W. Wood[1]) eine

[1]) Phil. Mag. [6] 8, 293 (1904). — Physical Optics S. 344 (New-York 1905).

schöne Reihe von Beobachtungen über die Dispersion des Natriumdampfes bei 644°. Es sind die Brechungsindizes für das Gebiet der Wellenlängen von 2·26 bis 5·8896 (10^{-5} cm) und von 5·916 bis 7·50 (10^{-5} cm) bestimmt. Die Dichte des Dampfes ist nicht bekannt. Das ist von Nachteil für gewisse Rechnungen, von welchen unten noch die Rede sein wird, für unsern augenblicklichen Zweck ist es ohne Belang.

Versuchen wir, die Dispersion des Natriumdampfes mit Hilfe einer dielektronischen Formel (ohne Rücksicht auf die Extinktion) darzustellen. Entsprechend den bekannten Messungen von Rowland und Bell nehmen wir an:

$$\left.\begin{aligned}\lambda_{01} &= 5{\cdot}89618 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm}\\ \lambda_{02} &= 5{\cdot}89022 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm.}\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Es sei: $$\alpha_1 = e_1^2 N_1 / 3\pi c^2 m_1, \quad \alpha_2 = e_2^2 N_2 / 3\pi c^2 m_2. \tag{2}$$

Wir erhalten dann aus § 6:

$$R = \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2. \tag{3}$$

Hier haben R, L_1, L_2 die folgende Bedeutung:

1. für Werte von $\lambda < \lambda_{02}$:

$$R = \frac{1 - \nu^2}{2 + \nu^2}, \quad L_1 = \frac{\lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda_{01}^2 - \lambda^2}, \quad L_2 = \frac{\lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2}; \tag{4}$$

2. für Werte von $\lambda > \lambda_{01}$:

$$R = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}, \quad L_1 = \frac{\lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2}, \quad L_2 = \frac{\lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2}. \tag{5}$$

Setzen wir:

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \beta, \quad \frac{R}{L_1 + L_2} = Y, \quad \frac{L_2}{L_1 + L_2} = X, \tag{6}$$

so kann Gleichung (3) geschrieben werden:

$$Y = \alpha_1 + \beta X. \tag{7}$$

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Wellenlängen (in 10^{-5} cm), in der zweiten die beobachteten Indizes, in der dritten und vierten die entsprechenden Werte von X und Y. Kleinere Wellenlängen als 5·75 sind aus zwei Gründen nicht aufgenommen. Erstens wäre die Annahme wahrscheinlich nicht gerechtfertigt, dass die beiden D-Linien die Dispersion des Natriumdampfes über eine gewisse Grenze hinaus ausschliesslich beherrschen; ausserdem aber sind, wie Professor Wood selbst erklärt, die beobachteten Indizes im Violett und Ultraviolett nicht ganz zuverlässig.

λ	ν	X	Y
5·75	0·999505	0·510	2395
5·807	0·999093	0·517	2603
5·827	0·998862	0·522	2491
5·843	0·998492	0·529	2489
5·850	0·998172	0·534	2589
5·858	0·997711	0·542	2629
5·867	0·996929	0·556	2604
5·875	0·995410	0·581	2663
5·882	0·9908	0·633	3126
5·885	0·9860	0·681	3254
5·8866	0·9770	0·726	3955
5·916	1·002972	0·434	2156
5·942	1·001532	0·469	2396
5·960	1·001164	0·477	2485
5·977	1·000934	0·482	2626
6·013	1·000658	0·487	2492
6·055	1·000523	0·490	2649
6·137	1·000335	0·493	2500
6·200	1·000291	0·495	2696

Trägt man die Werte von Y und X als rechtwinklige Koordinaten auf, so erhält man keine gerade Linie. Die Abweichungen sind beträchtlich, und — nach eingehendem Studium der Daten — halte ich es für unmöglich, einen weitern Schluss zu ziehen, als dass wahrscheinlich $\beta > 0$ also $\alpha_2 > \alpha_1$. Falls sich dies bestätigte, könnte man wohl mit Sicherheit schliessen, dass $N_2 > N_1$. Man sieht, dass dieser Gegenstand von grossem Interesse ist, die Erledigung der Frage erfordert indessen weitere experimentelle Daten.

§ 15. Im vorhergehenden haben wir öfters auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche entstehen, wenn man versucht, Körper von wahrscheinlich verwickeltem Atomgefüge so zu behandeln, als enthielten sie nur eine Art beweglicher Elektronen.

Es bedarf wohl daher keiner neuerlichen Entschuldigung, wenn wir noch einige Betrachtungen anstellen, welche ganz auf dieser vereinfachenden Annahme beruhen. Die so erhaltenen Resultate werden nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, wenn wir immer im Auge behalten, dass es sich im günstigsten Falle um vorläufige Annäherungen handelt, welche gegebenenfalls neuen Ergebnissen werden weichen müssen.

Es sei:
$$3\pi c^2 \frac{m}{e^2 N} = \Delta. \qquad (1)$$

Man kann dann die Lorentzschen Gleichungen [(6) und (7) § 6] im Falle einer monoelektronischen Substanz schreiben:

$$\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} = \Delta\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right). \tag{2}$$

In vielen Fällen ist $\nu - 1$ klein, so dass (2) angenähert:

$$\frac{3}{2(\nu-1)} = D - \frac{\Delta}{\lambda^2} \tag{3}$$

wird, wo:

$$D = \Delta / \lambda_0^2. \tag{4}$$

Sind λ_1, λ_2 zwei Wellenlängen und ν_1, ν_2 die entsprechenden Indizes, so ist:

$$\Delta = \frac{3(\nu_1 - \nu_2)\lambda_1^2\lambda_2^2}{2(\nu_1-1)(\nu_2-1)(\lambda_2^2-\lambda_1^2)}. \tag{5}$$

Im folgenden sind alle Wellenlängen durchweg in der Einheit:

$$10^{-5}\,\mathrm{cm}, \tag{6}$$

alle Werte der konstanten Δ durchweg in der Einheit:

$$10^{-7}\,\mathrm{qcm} \tag{7}$$

ausgedrückt. Wir werden diese Faktoren weglassen. Die Werte von D sind reine Zahlen.

Alle unten gegebenen Werte von ν und K beziehen sich auf Gase bei 0° und 760 mm.

§ 16. Wasserstoff. Gleichung (3) des vorhergehenden Paragraphen wurde von H. A. Lorentz auf die Kettlerschen Messungen der Indizes des Wasserstoffs für die Fraunhoferschen Linien G, D, B angewendet. Folgende Werte wurden für die Konstanten erhalten[1]):

$$D = 10707 \qquad \Delta = 7{\cdot}39 \tag{1}$$

Die Dispersion des Wasserstoffs wurde jedoch von mehrern Forschern untersucht. L. Lorenz[2]) findet:

	λ	ν
a.	$\lambda = 5{\cdot}893$	$\nu = 1{\cdot}0001387$
b.	6·708	1·0001380

Daraus ergibt sich:

$$D = 10629 \qquad \Delta = 8{\cdot}35 \tag{2}$$

Die Zahlen F. Perreaus[3]) für Wasserstoff sind im folgenden wiedergegeben:

	λ	ν
a.	$\lambda = 4{\cdot}677$	$\nu = 1{\cdot}0001408$
b.	4·800	1·0001406
c.	5·085	1·0001400
d.	5·378	1·0001393
e.	5·896	1·0001390
f.	6·438	1·0001385

[1]) Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Verslagen d. W. e. Nat. Afd., Deel VI S. 513 (1898).

[2]) Wied. Ann. **11,** 93 (1880).

[3]) Journ. de Physique [3] **4,** 415 (1895).

Wir erhalten:

Aus a. und f.	$\Delta = 8{\cdot}37$
b. und e.	$8{\cdot}31$
c. und d.	$8{\cdot}58$

Nehmen wir $\Delta = 8{\cdot}35$ an, so erhalten wir mit Hilfe der Perreauschen Zahlen für D:

a. 11035	b. 11032	c. 11034
d. 11035	e. 11031	f. 11035

Die Formel stimmt also mit der Beobachtung überein. Setzen wir nun für D 11033·5, so ergeben die Perreauschen Zahlen für Δ:

a. 8·33	b. 8·38	c. 8·34
b. 8·30	e. 8·41	f. 8·29

Wir wollen mit dieser allmählichen Annäherungsrechnung nicht fortfahren. Wir nehmen:

$$D = 11033{\cdot}5 \quad \text{und} \quad \Delta = 8{\cdot}343 \tag{3}$$

als Werte der Konstanten an, welche sich mit den experimentellen Ergebnissen Perreaus gut vertragen.

Wir wollen Gleichung (3) § 15 auf eine Wellenlänge anwenden, welche weit ausserhalb der Grenzen des sichtbaren Spektrums liegt. John Koch hat gefunden[1]), dass für:

$$\lambda = 86{\cdot}9 \qquad \nu = 1{\cdot}0001373$$

Für diesen Wert von λ gibt Gleichung (3) § 15:

Mit den Werten (1) der Konstanten	$\nu = 1{\cdot}0001401$
„ „ „ (2) „ „	$1{\cdot}0001411$
„ „ „ (3) „ „	$1{\cdot}0001360$

Die beobachteten Werte liegen zwischen den berechneten. Nehmen wir, umgekehrt, an:

a.	$\lambda = 5{\cdot}893$	$\nu = 1{\cdot}0001400$[2])
b.	$86{\cdot}9$	$1{\cdot}0001373$

so finden wir, indem wir die Gleichung anwenden:

$$D = 10924 \qquad \Delta = 7{\cdot}88. \tag{4}$$

Die Dispersion des Wasserstoffs ist kürzlich von K. Scheel[3]) untersucht worden. Unter Weglassung von drei Resultaten (die wegen ihrer augenscheinlichen Unregelmässigkeit für unsern Zweck ohne Nutzen sind) lauten die Scheelschen Daten wie folgt:

---

[1]) Ann. d. Physik [4] **17**, 665 (1905).

[2]) Das ist der aus den Beobachtungen von Ketteler, Lorenz, Perreau, Mascart und G. W. Walker gewonnene Mittelwert.

[3]) Verh. d. d. phys. Ges. **9**, 24 (1907).

	λ	ν
a.	$\lambda = 4{\cdot}358$	$\nu = 1{\cdot}0001406$
b.	$4{\cdot}712$	$1{\cdot}0001398$
c.	$4{\cdot}922$	$1{\cdot}0001396$
g.	$5{\cdot}780$	$1{\cdot}0001389$
h.	$6{\cdot}676$	$1{\cdot}0001376$

Wir erhalten aus:

	Δ	
a. und h.	$\Delta = 7{\cdot}70$	
b. und h.	$7{\cdot}59$	
c. und h.	$8{\cdot}29$	im Mittel $7{\cdot}52$
a. und g.	$5{\cdot}75$	

(5)

Scheel hat gezeigt, dass die Ergebnisse seiner Versuche über die Dispersion des Wasserstoffs (und zweier anderer Gase, siehe unten) durch Ausdrücke der Form:

$$\nu - 1 = a + \frac{b}{\lambda^2} \tag{6}$$

wiedergegeben werden können.

Nun lässt sich (3) § 15 schreiben:

$$^2/_3(\nu - 1) = \frac{\lambda_0^2}{\Delta}\left\{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2\right\}^{-1}. \tag{7}$$

Da (wie aus dem unten gegebenen Wert von λ_0 hervorgeht) $\frac{\lambda_0}{\lambda}$ bei den Scheelschen Versuchen von $^1/_5$ bis etwa $^1/_8$ variiert, haben wir als erste Annäherung:

$$D = 3/2a, \qquad \Delta = 3b/2a^2. \tag{8}$$

Für Wasserstoff sind Scheels Werte der Konstanten in den hier angenommenen Einheiten:

$$a = 1358{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}, \qquad b = 9{\cdot}05 \,.\, 10^{-15}.$$

Setzen wir in (8) ein, erhalten wir:

$$D = 11043, \qquad \Delta = 7{\cdot}36. \tag{9}$$

Bei Benutzung der Mascartschen Daten[1]) gelangen wir zu Resultaten, welche mit den obigen nicht in Einklang stehen, z. B. erhalten wir aus:

	λ	ν
a.	$\lambda = 5{\cdot}085$	$\nu = 1{\cdot}0001392$
b.	$6{\cdot}438$	$1{\cdot}0001383$

$$\Delta = 4{\cdot}82. \tag{10}$$

Mit Hilfe dieser Resultate können wir leicht die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffs berechnen. Setzen wir $\sigma = 0$, so geht aus den Gleichungen (6) § 9 und (4) § 15 hervor, dass:

[1]) Zitiert nach H. Dufet, Recueil de Données Numériques, Optique (Paris 1900) S. 75.

$$gD = 1, \tag{11}$$

so dass Gleichung (4) § 13 wird:

$$(K-1)(D-1) = 3. \tag{12}$$

Im folgenden sind die Werte von K gegeben, welche einigen der oben erhaltenen Werte von D entsprechen:

$D = 10629$	$K = 1{\cdot}000282$
10707	1·000280
10924	1·000275
11033·5	1·000272

Das Mittel aus den von Boltzmann (1874) und Klemencic (1885) beobachteten Werten ist:

$$K = 1{\cdot}000264. \tag{13}$$

Die Übereinstimmung ist nichts weniger als befriedigend. Aber dem kann keine Bedeutung beigelegt werden.

Um λ_0 zu berechnen, wollen wir Gleichung (4), § 15 verwenden. Indem wir für D und Δ die Werte (3) verwenden (dies sind wahrscheinlich die genauesten für diese Konstanten), erhalten wir:

$$\lambda_0 = 0{\cdot}87. \tag{14}$$

Aus Scheels a und b erhalten wir $\lambda_0 = 0{\cdot}82$.

§ 17. Sauerstoff. Über die Dispersion dieses Stoffes sind nur sehr wenige Messungen angestellt worden. Lorenz gibt die folgenden Zahlen:

a.	$\lambda = 5{\cdot}893$	$\nu = 1{\cdot}00027155$
b.	6·708	1·00027034,

aus denen sich ergibt:

$$D = 5633 \qquad \Delta = 3{\cdot}76. \tag{1}$$

Mascart[1]) erhielt:

a.	$\lambda = 5{\cdot}085$	$\nu = 1{\cdot}0002719$
b.	5·378	1·0002714
c.	5·896	1·0002702
d.	6·438	1·0002696

Wir erhalten aus:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a. und d.} & \Delta = 3{\cdot}24 \\ \text{b. und c.} & \ 4{\cdot}22 \end{array}\right\} \tag{2}$$

Das Mittel $\Delta = 3{\cdot}73$ stimmt gut mit Lorenz' Wert (1) überein. Nehmen wir die Werte (1) der Konstanten als richtig an, gibt Gleichung (3) § 15:

$$\text{für } \lambda = 86{\cdot}9 \qquad \nu = 1{\cdot}0002663.$$

Nun findet John Koch für diese Wellenlänge:

$$\nu = 1{\cdot}0002661.$$

[1]) Dufet, loc. cit. S. 76.

Gehen wir von Kochs Wert des Index für $\lambda = 86{\cdot}9$ aus und nehmen als Index für Natriumlicht an:

1·00027155 (Lorenz)
1·0002702 (Ramsay und Travers),

so erhalten wir:

$$\Delta = 3{\cdot}95$$
$$\Delta = 2{\cdot}98.$$

In den Fällen, wo die Brechungsindizes, aus denen Δ abgeleitet ist, nur wenig differieren, ändert sich, wie nicht anders zu erwarten war, der Wert von Δ beträchtlich mit dem für die Grösse der Dispersion angenommenen Wert.

Nehmen wir (1) an, so erhalten wir für Sauerstoff:

$$\lambda_0 = 0{\cdot}82$$
$$K = 1{\cdot}000533.$$

Es ist mir nicht gelungen, Daten über die Dielektrizitätskonstante des Sauerstoffs zu finden.

§ 18. Atmosphärische Luft. Die Luft eignet sich wenig für unsere Berechnung, da sie eine Mischung ist, deren Zusammensetzung überdies wechselt[1]). Indessen scheint die Dispersion der atmosphärischen Luft gut untersucht zu sein, und die Messungen erstrecken sich über einen beträchtlichen Teil des Spektrums. Ich glaubte deshalb, dass es im Interesse der vorliegenden Untersuchung am besten sei, die Luft in die Diskussion mit einzubeziehen.

Versuchen wir Gleichung (3) § 14 auf diesen Fall anzuwenden:

$$R = \alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2\,. \tag{1}$$

α_1, L_1 mögen sich auf Sauerstoff; α_2, L_2 auf Stickstoff beziehen. Wir werden in § 19 finden, dass λ_{02} (für Stickstoff) sich wahrscheinlich von λ_{01} (für Sauerstoff, siehe § 17) wenig unterscheidet, so dass, wenn λ_0 einen zwischen λ_{01} und λ_{02} liegenden Wert bezeichnet, wir näherungsweise annehmen können:

$$L = L_1 = L_2 = \frac{\lambda_0^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\,. \tag{2}$$

Wir erhalten dann aus (1):

$${}^2/_3(\nu - 1) = (\alpha_1 + \alpha_2)L\,. \tag{3}$$

Die von Kayser und Runge[2]) für Luft gefundenen Brechungsindizes finden sich in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle. Von

---

[1]) Lorenz und Perreau haben die Luft von H_2O und CO_2 befreit; bei Scheels Versuchen war die Luft getrocknet, aber nicht von CO_2 befreit; bei den Versuchen von Kayser und Runge wurde die Luft gar nicht getrocknet.

[2]) Ann. d. Phys. u. Chem. [3] 50, 313 (1893).

den in der dritten Spalte gegebenen Werten wird unten weiter die Rede sein.

	Beobachtet von Kayser und Runge		Berechnet
a.	$\lambda = 2{\cdot}36$	$\nu = 1{\cdot}00032159$	—
b.	2·55	1·00031550	$\nu = 1{\cdot}00031610$
c.	2·85	1·00030911	1·00030979
d.	2·86	1·00030845	1·00030961
e.	3·25	1·00030325	1·00030416
f.	4·20	1·00029637	1·00029697
g.	4·43	1·00029521	1·00029590
h.	5·63	1·00029238	—

Durch Anwendung von (3) § 15 haben sich folgende Werte für Δ ergeben:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{aus a. und h.} & \Delta = 3{\cdot}15 \\ \text{b. und g.} & 3{\cdot}18 \\ \text{c. und f.} & 3{\cdot}14 \\ \text{d. und e.} & 3{\cdot}02 \end{array}\right\} \quad (4)$$

Diese Resultate schwanken so wenig, dass es, wenigstens auf Grund der Versuche von Kayser und Runge, nutzlos erscheint, zwischen den Werten von λ_0 für Sauerstoff und Stickstoff zu unterscheiden.

Aus a. und h. ergibt sich $D = 5230$; die in der dritten Spalte der obigen Tabelle enthaltenen Werte sind mit Hilfe dieses Wertes für D und $\Delta = 3{\cdot}15$ berechnet.

Folgende Resultate wurden von Perreau und Mascart erhalten.

		Perreau	Mascart
a.	$\lambda = 4{\cdot}677$	$\nu = 1{\cdot}0002953$	—
b.	4·800	1·0002951	$\nu = 1{\cdot}0002953$
c.	5·085	1·0002942	1·0002944
d.	5·378	1·0002935	1·0002938
e.	5·896	1·0002926	1·0002927
f.	6·438	1·0002917	—

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Aus a. und f. (Perreau) erhalten wir} & \Delta = 2{\cdot}83 \\ \text{b. und e. (Perreau)} & 2{\cdot}92 \\ \text{c. und d. (Perreau)} & 2{\cdot}98 \\ \text{b. und e. (Mascart)} & 3{\cdot}02 \\ \text{c. und d. (Mascart)} & 2{\cdot}54 \end{array}\right\} \quad (5)$$

Nehmen wir $D = 5230$, so ergibt Gleichung (12) § 16:

$$K = 1{\cdot}000574.$$

Die experimentell gefundenen Werte sind:

$$K = 1{\cdot}000590 \text{ (Boltzmann)}$$
$$1{\cdot}000586 \text{ (Klemencic)}.$$

Nehmen wir versuchsweise Klemencics Wert als richtig an, ergibt sich $D = 5120$ und $\Delta < 0$.

Im folgenden sind K. Scheels Werte wiedergegeben. Einige (entsprechend $\lambda = 5{\cdot}016$; $\lambda = 5{\cdot}048$; $\lambda = 5{\cdot}460$) sind wieder fortgelassen.

	λ	ν
a.	$\lambda = 4{\cdot}358$	$\nu = 1{\cdot}0002954$
b.	4·712	1·0002946
c.	4·922	1·0002937
g.	5·780	1·0002918
l.	6·152	1·0002912
i.	7·056	1·0002904

Aus a. und i. $\Delta = 2{\cdot}68$
b. und l. 3·19
c. und g. 2·93 (6)

Scheels empirische Konstanten sind (siehe § 16):

$$a = 2870{\cdot}5 \, . \, 10^{-7} \qquad b = 16{\cdot}23 \, . \, 10^{-15}. \tag{7}$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir aus (8) § 16:

$$D = 5226 \qquad \Delta = 2{\cdot}96. \tag{8}$$

Diese Resultate und die aus den Messungen von Kayser und Runge, Perreau und Mascart erhaltenen zeigen gute Übereinstimmung.

§ 19. Stickstoff. Es ist merkwürdig, wie wenig Beachtung der Dispersion dieses Stoffes geschenkt worden ist. Dies ist besonders im Hinblick auf die Tatsache zu beklagen, dass das Verhalten des Stickstoffs eine Ausnahme von einer unten noch zu besprechenden Regel macht (vgl. § 24).

Mascart hat für Stickstoff folgende Werte gefunden:

	λ	ν
a.	$\lambda = 5{\cdot}085$	$\nu = 1{\cdot}0002994$
b.	5·378	1·0002986
c.	5·896	1·0002973
d.	6·438	1·0002966

Aus a. und d. $\Delta = 4{\cdot}09$
b. und c. 3·78

Den folgenden, von Lorenz gegebenen Daten kann keine Bedeutung beigelegt werden, da sie nicht direkt auf experimentellem Wege erhalten wurden:

	λ	ν
a.	$\lambda = 5{\cdot}893$	$\nu = 1{\cdot}0002960$
b.	6·708	1·0002951

Daraus ergibt sich: $\Delta = 2{\cdot}35.$

Die folgende Tabelle enthält einige von den Scheelschen Messungen:

	λ	ν
a.	$\lambda = 4{\cdot}358$	$\nu = 1{\cdot}0003020$
b.	4·712	1·0003014
c.	4·922	1·0002999
f.	5·460	1·0002982
g.	5·780	1·0002976
h.	6·676	1·0002961
i.	7·056	1·0002945

Es ergibt sich aus:

a. und i.	$\Delta = 3{\cdot}88$
b. und h.	3·94
c. und g.	3·41

Aus den Scheelschen Werten der Konstanten a, b:

$$a = 2906{\cdot}1\,.\,10^{-7} \qquad b = 22{\cdot}47\,.\,10^{-15}$$

erhalten wir: $D = 5161{\cdot}6 \qquad \Delta = 3{\cdot}99.$

Nehmen wir diesen Wert von D an. Wir erhalten dann der Reihe nach aus den Scheelschen Daten:

aus a. $\Delta = 3{\cdot}70$ b. 4·10 c. 3·88 d. 3·92
g. 4·05 h. 4·27 i. 3·40

Das Mittel ist $\Delta = 3{\cdot}90$. Die Scheelschen Messungen scheinen also das zu bestätigen, was wir aus den Mascartschen abgeleitet haben.

Aus Scheels Werten für a und b erhalten wir: $\lambda_0 = 0{\cdot}88$.

§ 20. Kohlenoxyd. Die Daten Perreaus und Mascarts für dieses Gas sind:

		Perreau	Mascart
a.	$\lambda = 4{\cdot}677$	$\nu = 1{\cdot}0003388$	—
b.	4·800	1·0003382	$\nu = 1{\cdot}0003384$
c.	5·085	1·0003368	1·0003370
d.	5·378	1·0003357	1·0003358
e.	5·896	1·0003342	1·0003345
f.	6·438	1·0003328	1·0003334

Aus a. und f. (Perreau)	$\Delta = 3{\cdot}67$
b. und e. (Perreau)	3·67
c. und d. (Perreau)	3·68
b. und e. (Mascart)	3·53
c. und d. (Mascart)	3·88

Nehmen wir $\Delta = 3{\cdot}67$ an, so erhalten wir aus Perreaus Zahlen $D = 4594$. Das gibt $K = 1{\cdot}000\,653$. Die beobachteten Werte sind höher:

$K = 1{\cdot}000690$ (Boltzmann)
1·000695 (Klemencic).

§ 21. Kohlendioxyd. In der folgenden Tabelle sind die Messungen Perreaus und Mascarts zusammengestellt. Die Resultate stimmen zwar nicht überein, führen aber zu angenähert gleichen Schätzungen der Dispersion.

		Perreau	Mascart
a.	$\lambda = 4{\cdot}677$	$\nu = 1{\cdot}0004550$	—
b.	4·800	1·0004544	1·0004581
c.	5·085	1·0004530	1·0004557
d.	5·378	1·0004518	1·0004550
e.	5·896	1·0004502	1·0004538
f.	6·438	1·0004487	1·0004526

Aus a. und f. (Perreau)	$\varDelta$ =	2·15
b. und e. (Perreau)		2·12
c. und d. (Perreau)		2·17
b. und e. (Mascart)		2·12
b. und f. (Mascart)		2·06

Nehmen wir $\varDelta = 2{\cdot}15$ an, so ergeben die Perreauschen Daten für D:

a. 3395·0	b. 3393·9	c. 3394·3
d. 3394·4	e. 3393·5	f. 3395·0

Der Mittelwert ist $D = 3394{\cdot}3$, so dass wir bei Anwendung der Gleichung (12) § 16 erhielten: $K = 1{\cdot}000\,884$. Nun ist aber die Dielektrizitätskonstante für CO_2 entschieden grösser:

$K = 1{\cdot}000\,945$ (Boltzmann)
$ 1{\cdot}000\,985$ (Klemencic).

Diese Unstimmigkeit findet eine naheliegende Erklärung in der wohlbekannten Tatsache[1]), dass Kohlendioxyd Absorptionsbanden von ungewöhnlicher Breite und Intensität im infraroten Teil des Spektrums aufweist.

§ 22. Es entsteht nun in betreff der vorstehenden Resultate die Frage, inwieweit wir berechtigt sind, Gleichung (2) § 15 durch Gleichung (3) desselben Paragraphen zu ersetzen. Bezeichnen wir mit $\varDelta^*$ den Wert, den wir durch Anwendung von (2) § 15 auf ein gegebenes Paar von numerischen Daten erhielten. Es ist dann, wenn $\varDelta$ (wie früher) den Wert der Konstanten bezeichnet, der sich durch Anwendung des angenäherten Ausdrucks (3) ergibt, das Verhältnis des Näherungswertes zu dem exakten:

$$\frac{\varDelta}{\varDelta^*} = \frac{(\nu_2 + 1)(\nu_1 + 1)}{2(\nu_1 + \nu_2)}, \tag{1}$$

daher:

$$\frac{\varDelta - \varDelta^*}{\varDelta^*} = \frac{(\nu_2 - 1)(\nu_1 - 1)}{2(\nu_1 + \nu_2)}. \tag{2}$$

Um uns einen Begriff von der Grösse dieser Korrektur machen zu können, wollen wir den Fall des Kohlendioxyds betrachten, wo die Dezimalstellen des Index einen grössern Betrag erreichen als bei irgend einem der bisher betrachteten Gase. Wir haben gesehen, dass $\nu - 1$ in dem von Perreau und Mascart untersuchten Bereiche bei CO_2 durchweg von der Grössenordnung $4{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$ bleibt; es ist daher:

---

[1]) Angström, Phys. Revue **1,** 606 (1892). — Paschen, Ann. d. Phys. u. Chem. [3] **50,** 409 (1893); **51,** 1 (1894); **52,** 209 (1894). — Rubens u. Aschkinass, Ann. d. Phys. u. Chem. [3] **64,** 584 (1898). — Rubens u. Ladenburg, Verhandl. d. d. phys. Ges. **7,** 170 (1905).

$$\frac{\Delta - \Delta^*}{\Delta^*} \tag{3}$$

in diesem Fall von der Ordnung $5 \,.\, 10^{-8}$. Für Wasserstoff ergibt sich das Verhältnis (3) bei allen in § 16 betrachteten Werten von $\nu - 1$ zu ungefähr $5 \,.\, 10^{-9}$.

Wir wollen nun den Effekt betrachten, den der Ersatz der Gleichung (3) § 15 durch (2) § 15 auf den Wert der andern Konstanten D ausübt. Indem wir D^* für den exakten, D für den Näherungswert schreiben, erhalten wir:

$$\frac{D^*}{D} = \frac{2\{(\nu_2^2 + 2)(\nu_1^2 - 1)\lambda_2^2 - (\nu_1^2 + 2)(\nu_2^2 - 1)\lambda_1^2\}}{3(\nu_2 + 1)(\nu_1 + 1)\{(\nu_1 - 1)\lambda_2^2 - (\nu_2 - 1)\lambda_1^2\}}\,. \tag{4}$$

Wenn wir voraussetzen, dass sich ν_1 und ν_2 nur wenig untereinander unterscheiden, und dass sowohl $\nu_1 - 1$ als $\nu_2 - 1$ klein sind, erhalten wir aus (4) näherungsweise:

$$\frac{D^*}{D} = 1 + {}^1\!/_6(\nu - 1), \tag{5}$$

wo ν einen zwischen ν_1 und ν_2 liegenden Wert bezeichnet. Wir wollen wieder den verhältnismässig ungünstigen Fall des Kohlendioxyds als Beispiel betrachten und ein bestimmtes Zahlenpaar herausgreifen, z. B.

$$\lambda_1 = 4{\cdot}677 \qquad \nu_1 = 1{\cdot}0004550$$
$$\lambda_2 = 6{\cdot}438 \qquad \nu_2 = 1{\cdot}0004487\,.$$

Berechnen wir $\frac{D^*}{D}$ aus Gleichung (4), so erhalten wir:

$$\frac{D^*}{D} = 1{\cdot}0000737\,.$$

Nehmen wir $\nu = 1{\cdot}000452$ an und setzen in (5) ein, so ergibt sich:

$$\frac{D^*}{D} = 1{\cdot}000075\,;$$

so würde aus dem Wert $D = 3394{\cdot}3$ (§ 21) nun:

$$D^* = 3394{\cdot}6$$

sich ergeben. In andern Fällen ist die Korrektur sogar noch kleiner. Die Anführung dieser Zahlen dürfte genügen, um zu zeigen, dass wir berechtigt sind, die Korrekturen, um die es sich hier handelt, fortzulassen.

§ 23. Man darf bei der Einschätzung der bisher betrachteten Ergebnisse nicht vergessen, dass sie von der Richtigkeit einer Annahme abhängen, welche, a priori betrachtet, gewagt erscheinen mag (§ 15). Indessen schienen diese Ergebnisse interessant im Hinblick auf eine

gleich zu erörternde allgemeine Regel (vgl. § 24), und ich habe geglaubt, dass durch Ausdehnung der Untersuchung auf andere gasförmige Körper etwas gelernt werden könne. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Ammoniak, NH_3; Schwefelkohlenstoff, CS_2. Aus den folgenden Daten Lorenz':

		NH_3	CS_2
a.	$\lambda = 5{\cdot}893$	$\nu = 1{\cdot}0003730$	$\nu = 1{\cdot}00148$
b.	$6{\cdot}708$	$1{\cdot}0003712$	$1{\cdot}00146$

erhalten wir:

NH_3	$\Delta = 2{\cdot}97$
CS_2	$\Delta = 2{\cdot}22$

Schwefeldioxyd, SO_2. Nach dem oben zitierten Werk von Dufet (S. 78) hat Ketteler für diesen Stoff gefunden:

a.	$\lambda = 5{\cdot}350$	$\nu = 1{\cdot}000691$
b.	$5{\cdot}893$	$1{\cdot}000686$
c.	$6{\cdot}708$	$1{\cdot}000682$

Aus a. und c.	$\Delta = 2{\cdot}25$
b. und c.	$1{\cdot}95$

Stickstoffoxydul, N_2O. Mascart[1]) gibt für dieses Gas folgende Daten:

a.	$\lambda = 4{\cdot}800$	$\nu = 1{\cdot}0005230$
b.	$5{\cdot}085$	$1{\cdot}0005207$
c.	$5{\cdot}378$	$1{\cdot}0005192$
d.	$5{\cdot}896$	$1{\cdot}0005152$
e.	$6{\cdot}438$	$1{\cdot}0005132$

Die unter Wellenlänge c. gegebene Zahl scheint auf einem Irrtum zu beruhen. Wir erhalten:

aus a. und e.	$\Delta = 2{\cdot}84$
a. und d.	$2{\cdot}97$
b. und d.	$3{\cdot}10$
b. und e.	$2{\cdot}89$

Cyan, C_2N_2. Aus Kettelers Zahlen[2]):

a.	$\lambda = 5{\cdot}350$	$\nu = 1{\cdot}000789$
b.	$5{\cdot}893$	$1{\cdot}000784$
c.	$6{\cdot}708$	$1{\cdot}000780$

erhalten wir:

aus a. und c.	$\Delta = 1{\cdot}73$
b. und c.	$1{\cdot}49$

---

[1]) Dufet, loc. cit. S. 77.

[2]) Dufet, loc. cit. S. 74.

Weitere Daten in bezug auf die Dispersion einiger Dämpfe (CH_4O, C_2H_6O, C_2H_5J, C_6H_6) finden sich in zwei Arbeiten von L. Lorenz und K. Prytz[1]). Dieses Material hat jedoch wenig Beweiskraft, da für jeden Fall nur zwei Versuche vorliegen (es sind nur die Indizes für $\lambda = 5{\cdot}893$ und $6{\cdot}708$ bestimmt worden), und es schien daher am besten, es hier nicht zu berücksichtigen.

Eine Reihe schöner Arbeiten über das Brechungsvermögen einiger Elemente im Gaszustand wurde kürzlich von C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe veröffentlicht[2]). Die Untersuchung bezweckte ursprünglich für jeden Stoff nur einen einzigen Wert des Index ν zu erhalten, im Verlauf der Arbeit aber erwies sich die Dispersion als beträchtlich. Um mit den Verfassern zu sprechen: „es wurden nur deshalb Messungen mit verschiedenen Wellenlängen angestellt, weil wir uns vergewissern wollten, dass das Brechungsvermögen durch eine Absorptionsbande in der Nähe der benutzten Wellenlänge nicht in ungewöhnlichem Grade beeinflusst wurde."

Die folgende Tabelle zeigt (in runden Zahlen) die prozentuelle Änderung des Brechungsvermögens $\nu - 1$ für das ganze von Cuthbertson und Metcalfe untersuchte Spektralgebiet:

Gasförmiges	Cadmium:	etwa 4 %	Gasförmiges	Selen:	etwa 2 %
„	Zink:	„ 7 %	„	Tellur:	„ 10 %
„	Arsen:	„ 2 %	„	Quecksilber[3])	„ 3 %

In Anbetracht der bei diesen Messungen erreichten Genauigkeit, ergibt sich hieraus, dass Zink und Tellur die einzigen Elemente sind, für welche Berechnungen, wie die oben gegebenen, versucht werden könnten.

Es sei ν_{CM} der Brechungsindex eines gasförmigen Elements in dem von Cuthbertson und Metcalfe gewählten Normalzustand. Sie haben als solchen den Zustand gewählt, wo die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit gleich der in der Volumeneinheit Wasserstoff von 0° und 760 mm enthaltenen Anzahl Atome ist. In der vorliegenden Abhandlung wurde eine andere Definition des Normalzustandes angenommen. Alle oben gegebenen Werte von ν beziehen sich auf den Zustand, wo die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit nach

---

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. [3] **11**, 70 u. 104 (1880).

[2]) Phil. Trans. (A) **207**, 135 (1907). Vgl. zwei frühere Abhandlungen: Phil. Trans. (A) **204**, 323 (1905) u. Proc. Roy. Soc. **76**, 426 (1905).

[3]) Laut einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Cuthbertson von 16. März 1907 ist der Wert von $10^6 (\nu_{CM} - 1)$ für $\lambda = 6{\cdot}562$ bei Quecksilber 1835 anstatt, wie in der Abhandlung, 1799.

der Avogadroschen Regel gleich der in der Volumeneinheit Wasserstoff bei 0° und 760 mm enthaltenen Zahl von Molekülen ist. Um die von Cuthbertson und Metcalfe gegebenen Daten auf unsern Massstab zu reduzieren, wollen wir mit p die Zahl der in einem Molekül des betreffenden gasförmigen Stoffes enthaltenen Atome bezeichnen; nehmen wir an, dass $\nu - 1$ der Dichte des Gases direkt proportional ist, so erhalten wir:

$$\nu_{CM} - 1 = \frac{2}{p}\left(\nu - 1\right). \tag{1}$$

Hieraus und aus (5) § 15 schliessen wir, dass:

$$\Delta_{CM} = {}^1/_2\, p\Delta . \tag{2}$$

Gasförmiges Zink ($p = 1$). Aus den folgenden Zahlen (C. und M., loc. cit. S. 141):

	λ	ν_{CM}
a.	$\lambda = 5{\cdot}183$	$\nu_{CM} = 1{\cdot}002100$
b.	6·562	1·001960

erhalten wir:

$$\Delta_{CM} = 3{\cdot}64.$$

Es muss bemerkt werden, dass diese Zahl wahrscheinlich zu klein ist; die von Cuthbertson und Metcalfe erhaltenen Resultate deuten bei graphischer Ausgleichung auf einen Wert Δ_{CM} ungefähr gleich 4.

Gasförmiges Tellur ($p = 2$). Aus den folgenden Zahlen (C. und M., loc. cit. S. 144):

	λ	ν_{CM}
a.	$\lambda = 5{\cdot}460$	$\nu_{CM} = 1{\cdot}002620$
b.	5·893	1·002495
c.	6·562	1·002370

erhalten wir:

a. und c. geben	$\Delta_{CM} = 5{\cdot}85$
b. und c. geben	5·69.

Die Resultate sind jedoch ziemlich unsicher.

§ 24. Wir wollen der Kürze halber von „Dispersionselektronen" sprechen. Mit diesem Ausdruck bezeichnen wir jene Elektronen, welche in einem gegebenen Spektralgebiet hauptsächlich das Brechungsvermögen des Mediums beeinflussen. Nehmen wir für einen Augenblick an, dass die Zahl der Dispersionselektronen, welche in einem Molekül eines gegebenen Gases vorkommen, geschätzt werden kann. Bedeutet a diese Zahl und M (wie in §§ 1 und 10) die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit bei 0° und 760 mm, so ist nach Formel (1) § 15:

$$a\Delta = \frac{3\pi c^2}{\frac{e}{m} \cdot e M}. \tag{1}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist von der besondern Natur des Gases unabhängig, so dass auf Grund der einfachen Form der Theorie, aus der (1) § 15 abgeleitet ist, das Produkt $a\Delta$ eine universelle Konstante sein müsste.

Wir können also, wenn die Werte der Konstanten Δ_1, Δ_2 für zwei Gase bekannt sind, aus:

$$a_1/a_2 = \Delta_2/\Delta_1 \tag{2}$$

die relativen Zahlen der in ihren Molekülen enthaltenen Dispersionselektronen berechnen. Es wäre infolgedessen zu erwarten, dass zwei solche Werte Δ_1, Δ_2 immer im Verhältnis zweier ganzer Zahlen zueinander stehen. Dieser Schluss wird durch die von uns erhaltenen Resultate in einfacher Weise bestätigt. Es sind z. B. die wahrscheinlichen Werte von Δ für Wasserstoff sehr nahe 8, für Sauerstoff ungefähr 3·8 und für Kohlendioxyd etwa 2·1, d. h. in runden Zahlen:

$$a_{CO_2} : a_{O_2} : a_{H_2} = 8 : 4 : 2.$$

Dieses Beispiel führt zu der Auffassung, welche Drude[1]) ausführlich (hauptsächlich im Zusammenhang mit der Theorie der Dispersion in festen Körpern) diskutiert, jedoch nur teilweise adoptiert hat, nämlich, dass die Zahl der Dispersionselektronen in einem Molekül durch die Gesamtzahl (nennen wir sie v) der Valenzeinheiten oder „Bindungen" gegeben ist, durch welche die Atome in dem Molekül gemäss der Valenztheorie verbunden sind. Ohne auf diese Hypothese (deren Unhaltbarkeit für viele Fälle bereits Drude gezeigt hat), zuviel Gewicht zu legen, werden wir doch die Werte des Produkts $v\Delta$ für alle hier besprochenen Gase zusammenstellen, weil diese Zusammenstellung geeignet ist, zum Verständnis des Zusammenhanges der Werte von Δ für verschiedene Stoffe beizutragen.

Bevor wir auf das Ergebnis eingehen, sind einige Bemerkungen notwendig. Alle Werte der Produkte $v\Delta$ sind (durchweg) in der Einheit 10^{-7}.qcm ausgedrückt. Ferner ist zu bemerken, dass die Zahl v nicht in jedem Falle ganz bestimmt ist. Es ist eine bekannte Tatsache, auf die hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, dass die Zahl v niemals vollkommen befriedigend definiert worden ist und vielleicht in voller Strenge nicht definiert werden kann; besonders ist dies bei einigen der einfachsten Gasmoleküle, die die Chemie überhaupt kennt, der Fall. So muss der angenommene Wert von v für CO, SO_2, N_2O mindestens bis zu einem gewissen Grade als willkürlich bezeichnet werden.

Für Luft ist Δ gegeben durch:

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 14, 677 (1904).

$$\frac{1}{\varDelta} = a_1 + a_2 \tag{3}$$

(vgl. § 18); a_1 und a_2 sind durch (2) § 14 gegeben. Nehmen wir an, die Volumeneinheit Luft enthalte unter den Normalbedingungen des Druckes und der Temperatur M_1 Moleküle Sauerstoff und M_2 Moleküle Stickstoff, und es sei:

$$M_1 = h_1 (M_1 + M_2);\ M_2 = h_2 (M_1 + M_2). \tag{4}$$

Setzen wir: $N_1 = a_1 M_1;\ N_2 = a_2 M_2,$ (5)

und nehmen wir für die Elektronen des Sauerstoffs und Stickstoffs an, dass:

$$e_1 / m_1 = e_2 / m_2 \text{ und } e_1 = e_2, \tag{6}$$

so erhalten wir aus (3) und (4):

$$\frac{1}{\varDelta} = \frac{1}{3\pi c^2} (a_1 h_1 + a_2 h_2) \frac{e^2}{m} (M_1 + M_2); \tag{7}$$

atmosphärische Luft wird sich also wie ein einheitliches Medium verhalten, und sein a wird sein:

$$a = a_1 h_1 + a_2 h_2. \tag{8}$$

Die Berechtigung dieses Schlusses beruht auf den in § 18 besprochenen Annahmen. Nehmen wir:

$$v_1 = 4;\quad v_2 = 6;\quad h_1 = 0{\cdot}209;\quad h_2 = 0{\cdot}791,$$

und setzen wir v_1 für a_1, v_2 für a_2, so erhalten wir $v = 5{\cdot}582$.

Bei der Berechnung des Produktes $v\varDelta$ für ein elementares Gas, für welches der Wert $\varDelta_{CM}$ bekannt ist (vgl. § 23) müssen wir uns erinnern, dass in diesem Falle:

$$v = pw, \tag{9}$$

wo w die Wertigkeit eines Atoms bedeutet.

Wir erhalten aus Formel (2) § 23:

$$v\varDelta = 2w\varDelta_{CM}. \tag{10}$$

Hier ist die Zahl p (deren Schätzung in gewissen Fällen Schwierigkeiten verursachen kann) eliminiert.

Wir gehen nun dazu über, die Werte für $v\varDelta$ für alle Fälle zu geben, in welchen wir (§§ 16—23) verlässliche Werte der Konstanten $\varDelta$ erhalten haben.

Wasserstoff H_2 ($v = 2$).

$\varDelta$	$v\varDelta$	$\varDelta$	$v\varDelta$
7·39	14·78	7·88	15·76
8·35	16·70	7·70	15·40
8·37	16·74	7·59	15·18
8·31	16·62	7·52	15·04
8·58	17·16	7·36	14·72
8·343	16·686	Mittelwert	15·89

Sauerstoff O_2 ($v = 4$).

$\varDelta = 3{\cdot}76$	$v\varDelta = 15{\cdot}04$	$\varDelta = 3{\cdot}95$	$v\varDelta = 15{\cdot}80$
$3{\cdot}73$	$14{\cdot}92$	$2{\cdot}98$	$11{\cdot}92$

Mittelwert $v\varDelta$ (Letzter Wert fortgelassen) = 15·25

Luft ($v = 5{\cdot}582$).

$\varDelta = 3{\cdot}15$	$v\varDelta = 17{\cdot}58$	$\varDelta = 3{\cdot}02$	$v\varDelta = 16{\cdot}85$
$3{\cdot}18$	$17{\cdot}74$	$2{\cdot}54$	$14{\cdot}18$
$3{\cdot}14$	$17{\cdot}52$	$2{\cdot}68$	$14{\cdot}98$
$3{\cdot}02$	$16{\cdot}85$	$3{\cdot}19$	$17{\cdot}82$
$2{\cdot}83$	$15{\cdot}79$	$2{\cdot}93$	$16{\cdot}36$
$2{\cdot}92$	$16{\cdot}29$	$2{\cdot}96$	$16{\cdot}48$
$2{\cdot}98$	$16{\cdot}63$	Mittelwert	$16{\cdot}55$

Stickstoff N_2 ($v = 6$).

$\varDelta = 4{\cdot}09$	$v\varDelta = 24{\cdot}54$	$\varDelta = 3{\cdot}94$	$v\varDelta = 23{\cdot}64$
$3{\cdot}78$	$22{\cdot}68$	$3{\cdot}41$	$20{\cdot}46$
$2{\cdot}35$	$14{\cdot}10$	$3{\cdot}99$	$23{\cdot}94$
$3{\cdot}88$	$23{\cdot}28$	$3{\cdot}90$	$23{\cdot}40$

Mittel $v\varDelta = 23{\cdot}13$ (Dritter Wert fortgelassen).

Kohlenoxyd CO ($v = 4$).

$\varDelta = 3{\cdot}67$	$v\varDelta = 14{\cdot}68$	$\varDelta = 3{\cdot}53$	$v\varDelta = 14{\cdot}12$
$3{\cdot}67$	$14{\cdot}68$	$3{\cdot}88$	$15{\cdot}52$
$3{\cdot}68$	$14{\cdot}72$	Mittelwert	$14{\cdot}75$

Kohlendioxyd CO_2 ($v = 8$).

$\varDelta = 2{\cdot}15$	$v\varDelta = 17{\cdot}20$	$\varDelta = 2{\cdot}12$	$v\varDelta = 16{\cdot}96$
$2{\cdot}12$	$16{\cdot}96$	$2{\cdot}06$	$16{\cdot}48$
$2{\cdot}17$	$17{\cdot}36$	Mittelwert	$17{\cdot}00$

Ammoniak NH_3 ($v = 6$).

$\varDelta = 2{\cdot}97$ $\qquad v\varDelta = 17{\cdot}82$

Schwefelkohlenstoff CS_2 ($v = 8$).

$\varDelta = 2{\cdot}22$ $\qquad v\varDelta = 17{\cdot}76$

Schwefeldioxyd SO_2 ($v = 8$).

$\varDelta = 2{\cdot}25$	$v\varDelta = 18{\cdot}00$
$1{\cdot}95$	$15{\cdot}60$
Mittelwert	$16{\cdot}80$

Stickoxydul N_2O ($v = 8$ [?]).

$\varDelta = 2{\cdot}84$	$v\varDelta = 22{\cdot}72$	$\varDelta = 3{\cdot}10$	$v\varDelta = 24{\cdot}80$
$2{\cdot}97$	$23{\cdot}76$	$2{\cdot}89$	$23{\cdot}12$
		Mittelwert	$23{\cdot}60$

Cyan C_2N_2 ($v = 14$).

$\Delta = 1{\cdot}73$	$v\Delta = 24{\cdot}2$
$1{\cdot}49$	$20{\cdot}9$
	Mittelwert $22{\cdot}5$

Zink Zn ($w = 2$; $v = 2$).

$\Delta_{CM} = 3{\cdot}64$	$v\Delta = 14{\cdot}56$ (?)

Tellur Te_2 ($w = 2$; $v = 4$).

$\Delta_{CM} = 5{\cdot}85$	$v\Delta = 23{\cdot}40$ (?)
$5{\cdot}69$	$22{\cdot}76$ (?)
	Mittelwert $23{\cdot}1$ (?)

Nehmen wir Stickstoff, Stickoxydul und Cyan aus, so scheinen sich die Werte von $v\Delta$ in auffallender Weise der Konstanz zu nähern. Berücksichtigt man die Unvollkommenheit der uns zur Verfügung stehenden Daten, so erscheint die Übereinstimmung zwischen den Werten für $v\Delta$ so gut, als man erwarten konnte. Wenn wir uns auf die folgenden Gase beschränken:

$$H_2,\ O_2,\ \text{Luft},\ CO,\ CO_2,\ NH_3,\ CS_2,\ SO_2,$$

so ergibt sich der Mittelwert für $v\Delta$ zu 16·3. Es erscheint sehr wünschenswert, dass neue Versuche angestellt werden, aus denen der genaue Wert dieser Konstanten ermittelt werden kann.

Eine weitere Bemerkung, die sich bei der Durchsicht der Tabelle aufdrängt, ist, dass die Regel zweifellos in manchen Fällen versagt, wofür Stickstoff ein schlagendes Beispiel ist. Das Verhalten von N_2O und C_2N_2 ist vielleicht weniger überraschend. Es erschiene verfrüht, auf die Erklärung dieser Abweichungen einzugehen; jedenfalls kann man sich dem Eindruck nicht entziehen, dass dem in diesem § ausgesprochenen Gesetz eine Wahrheit zugrunde liegt, obwohl es in der rohen Form, in der wir es leider allein verifizieren konnten, anscheinend Beschränkungen unterworfen ist.

§ 25. In seiner oben zitierten Abhandlung hat Drude auf die Tatsache aufmerksam gemacht, dass der Wert für $\frac{e}{m}$, der sich aus der elektromagnetischen Dispersionstheorie ergibt, nicht genau mit dem sonst für diese Konstante angenommenen Wert übereinstimmt[1]). Dasselbe Resultat kann aus (1) § 24 erhalten werden. Wenn wir annehmen:

$$eM(0^0,\ 760\,\text{mm}) = 1{\cdot}29\,.\,10^{10}\,\text{gm}^{1/2}\,\text{cm}^{-3/2}\,\text{sec}^{-1}, \tag{1}$$

so haben wir (in elektromagnetischen Einheiten):

[1]) Vgl. J. Koch, Ann. d. Phys. [4] 17, 665 (1905).

$$\frac{e}{m} = \frac{21{\cdot}918 \,.\, 10^7}{[a\varDelta]}, \tag{2}$$

wo $[a\varDelta]$ den Wert des als Konstante betrachteten Produktes, ausgedrückt in 10^{-7}.qcm bezeichnet. Setzen wir für $[a\varDelta]$ 16·3 ein, so ergibt sich:

$$\frac{e}{m} = 1{\cdot}34 \,.\, 10^7. \tag{3}$$

Um zu dem auf Grund der Arbeiten von Kaufmann, Seitz, Simon und Starke für $\frac{e}{m}$ allgemein angenommenen Wert, $1{\cdot}865 \,.\, 10^7$ zu gelangen, müssten wir annehmen, dass $[a\varDelta] = 11{\cdot}75$.

§ 26. Für einige Gase ist der Brechungskoeffizient nur für eine Wellenlänge bestimmt, und die Dispersion nicht untersucht worden. Nun erhalten wir aus (3) und (4) § 15:

$$\lambda_0 = \lambda \sqrt{\frac{\nu - 1}{\nu - 1 + (3\lambda^2/2\varDelta)}}, \tag{1}$$

so dass λ_0 für solche Gase unter der Voraussetzung der Gültigkeit des $v\varDelta$-Gesetzes berechnet werden kann. Allerdings hat es sich gezeigt, dass das $v\varDelta$-Gesetz manchmal versagt, und man kann sich infolgedessen im allgemeinen auf diese Methode der Berechnung von λ_0 nicht verlassen. Immerhin mag die Gleichung zu neuen Untersuchungen anregen. Die folgende Zusammenstellung mag zur Veranschaulichung dienen. Die Brechungskoeffizienten sind von Sir William Ramsay und Dr. Morris W. Travers[1]) gemessen und beziehen sich auf $\lambda = 5{\cdot}893$.

	$\nu =$	$\lambda_0 =$
Helium	**1·0000363**	**0·63**
Neon	**1·0000687**	**0·86**
Argon	**1·000284**	**1·69**
Krypton	**1·000425**	**2·03**
Xenon	**1·000689**	**2·49**

Die folgenden, durchweg auf Natriumlicht bezogenen Indizes sind aus Messungen von Clive Cuthbertson[2]) und C. Cuthbertson und E. P. Metcalfe[3]) auf 0° und 760 mm umgerechnet (vgl. § 23):

	$\nu =$	$\lambda_0 =$
Phosphor	**1·002394**	**1·44**
Zink	**1·001030**	**2·20**
Arsen	**1·003104**	**1·62**
Cadmium	**1·001337**	**2·46**
Tellur	**1·002495**	**2·03**
Quecksilber	**1·000933**	**2·25**

[1]) Phil. Trans. (A.) **197, 47** (1901). (Siehe ebenda S. 81).

[2]) Phil. Trans. (A) **204, 323** (1905).

[3]) Phil. Trans. (A) **207, 135** (1907).

Ich wiederhole, dass die hier gegebenen Werte von λ_0 nicht als theoretisch begründet hingestellt werden sollen. Was wir hervorheben wollen, ist, dass dieselben auf starke Absorptionsbanden hinweisen, von denen die meisten in erreichbaren Teilen des Spektrums liegen, so dass durch experimentelle Bestätigung oder Widerlegung[1]) die Gültigkeit des $v\Delta$-Gesetzes indirekt geprüft werden kann[2]).

§ 27. In diesem § werden wir die früher erhaltenen Resultate zur Aufklärung eines wichtigen Punktes in der allgemeinen Theorie verwenden. Wir haben in § 11 eine Grösse F definiert und gemäss verschiedenen Theorien deren Ausdruck gefunden. Wir können nun in bestimmten Fällen die einzelnen Glieder, welche in (3), (4), (5) und (9) § 11 vorkommen, auswerten und uns so einen Begriff von ihrer relativen Grösse machen. Abgesehen von σ haben wir vier Grössen zu berechnen:

$$n_0^2,\ n^2,\ C^2 \text{ und } {}^4/_3\pi e^2 N/m. \tag{1}$$

Wir setzen den zweiten Ausdruck als direkt gegeben voraus, entlehnen den dritten der kinetischen Gastheorie und berechnen den ersten und vierten mit Hilfe der Formeln:

$$n_0^2 = \frac{4\pi^2 c^2 D}{\Delta} \qquad {}^4/_3\pi\frac{e^2 N}{m} = \frac{4\pi^2 c^2}{\Delta} \tag{2}$$

(vgl. § 15). Wir wollen a. Wasserstoff, b. Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm betrachten. Wir nehmen an (§§ 16 und 21):

a. $D = 11033{\cdot}5$; $\quad \Delta = 8{\cdot}343 \,.\, 10^{-7}$ qcm
b. $D = 3394{\cdot}3$; $\quad \Delta = 2{\cdot}145 \,.\, 10^{-7}$ qcm

Nehmen wir an, wir hätten es mit Wellenlängen von $3{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}$ cm bis $86{\cdot}9 \,.\, 10^{-5}$ cm zu tun. Wir finden:

[1]) Cuthbertson und Metcalfe haben z. B. gefunden, dass Tellurdampf einen starken Absorptionsstreifen im Ultraviolett aufweist; dagegen wurde beim Zink keine Absorption bemerkt. Weitere Beobachtungen finden sich in Kaysers Handbuch der Spektroskopie **3**, 317—336. Das Material lässt kaum sichere Schlüsse zu.

[2]) Wir sollten erwarten, dass für Stickoxyd, NO, λ_0 ungefähr $= 0{\cdot}81$ wäre. Dieser Wert ergibt sich aus (1), wenn wir $a = 5$ setzen und Mascarts Wert des Brechungsindex für Natriumlicht annehmen. Nun scheinen Kreuslers photoelektrische Messungen der Absorption des NO [Ann. d. Phys. [4] **6**, 412 (1901)] diesem Wert von λ_0 zu widersprechen. Wahrscheinlich ist also NO ein weiterer Fall, für welchen das $v\Delta$-Gesetz nicht gilt.

	Wasserstoff (0°, 760 mm)	Kohlendioxyd (0°, 760 mm)
n_0^2	$46989 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}	$56220 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}
n^2	von $2742 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2} bis $5 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}	von $2742 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2} bis $5 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}
C^2	$\frac{9}{10^9} \cdot 10^{28}$ sec^{-2}	$\frac{3}{10^9} \cdot 10^{28}$ sec^{-2}
$^4/_3 \pi \frac{e^2 N}{m}$	$4 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}	$17 \,.\, 10^{28}$ sec^{-2}

Man darf natürlich nicht ausser acht lassen, dass diese Resultate für Wasserstoff und Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm berechnet sind. Es erscheint angezeigt, hier daran zu erinnern, dass der vierte Ausdruck der Dichte des Gases proportional, der dritte dem Quadrat der Dichte proportional, der erste dagegen höchstwahrscheinlich nahezu (aber nicht vollkommen) unabhängig von der Dichte ist.

Wir hoffen, auf diesen Gegenstand gelegentlich einer nähern Untersuchung des Phänomens der Extinktion zurückkommen zu können. Es wird sich zeigen, dass einige der hier erhaltenen Resultate einer etwas abweichenden Interpretation zugänglich sind.

Über kritische Temperaturen der Lösungen III[1]).

Lösungen in Methylchlorid, Äthyläther und Methylalkohol.

Von

M. Centnerszwer.

1. Nachdem durch die vorangehenden Versuche einige einfache Regelmässigkeiten festgestellt worden waren, unternahm ich weitere Messungen (worüber im nachstehenden berichtet werden soll), teils um die Stichhaltigkeit und die Genauigkeitsgrenzen dieser Regelmässigkeiten zu prüfen, teils aber, um durch eine grössere Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel über den Einfluss der letztern auf die Erhöhung der kritischen Temperatur Aufschluss zu erlangen.

Die kritischen Temperaturen der Lösungen liessen sich durch eine der Raoult-van 't Hoffschen Formel für die Siedepunktserhöhung analoge Formel ausdrücken, welche lautet:

$$\Delta = \vartheta - \vartheta_0 = K \frac{s}{M.L}. \tag{1}$$

Hier bezeichnet Δ die Erhöhung der kritischen Temperatur, wenn s Gramme Substanz vom Molekulargewicht M in L Gramme Lösungsmittel gelöst werden. Die Konstante K oder die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur erwies sich als ziemlich unabhängig vom gelösten Stoff, und es blieb noch die Frage nach ihrer Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels offen.

Inzwischen sind auch von andern und massgebenden Seiten wichtige Arbeiten zur selben Frage erschienen, welche auf das Problem sowohl von theoretischer wie auch experimenteller Seite ein neues Licht geworfen haben.

Bald nach dem Erscheinen meiner ersten Mitteilung gab van 't Hoff[2]) eine theoretische Ableitung für die „molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur", welche zu der Formel führte:

$$\frac{K}{MT_1} = \text{konst.} = 3, \tag{2}$$

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 427 (1903); **54**, 689 (1906). Vgl. auch hierzu: Diese Zeitschr. **49**, 199 (1904); **55**, 303 (1906); **60**, 441 (1907).

[2]) Chem. Weekbl. **1**, 93 (1903).

in welcher K die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur, M das Molekulargewicht und T_1 die absolute kritische Temperatur des Lösungsmittels bezeichnen.

Darauf hat van Laar[1]) eine genauere Ableitung der Formel für Erhöhung der kritischen Temperatur gegeben, wobei er zeigte, dass der Wert der van 't Hoffschen Konstante sowohl von dem Verhältnis der kritischen Drucke, wie auch vom Verhältnis der kritischen Temperaturen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels abhängt. Für den Fall, dass die kritischen Drucke gleich sind, kommt er zu dem einfachen Resultat:

$$\frac{K}{MT_1} = \theta(\theta - 1), \tag{3}$$

in welchem θ das Verhältnis der kritischen Temperaturen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels $\frac{T_2}{T_1}$ bedeutet. Die van Laarsche Formel stimmt gut mit meinen und Büchners Zahlen überein, und sogar in den Fällen, wo der gelöste Stoff nicht unbeträchtlich flüchtig ist wie z. B. für Naphtalin- und Kampferlösungen in SO_2. Ist das Verhältnis θ für mehrere Vergleichsobjekte gleich — und das scheint tatsächlich bei den bisher untersuchten Objekten der Fall zu sein —, so wird die van Laarsche Formel mit der van 't Hoffschen identisch.

Neues experimentelles Material zu dieser Frage hat im Jahre 1905 E. H. Büchner[2]) geliefert, welches unter anderm auch aus dem Grunde ein hohes Interesse beansprucht, weil hier zum ersten Male ein relativ sehr leicht flüchtiges Lösungsmittel: die Kohlensäure, zur Anwendung gelangte. Auch er fand für die van 't Hoffsche Konstante Werte, welche in der Nähe von 3 liegen; im übrigen zeigte auch die Formel von van Laar — wie schon erwähnt — gute Übereinstimmung.

Und schliesslich hat Levi-Bianchini[3]) in einer vorläufigen Mitteilung Versuche über kritische Temperaturen der Lösungen von Salzen in Methylalkohol angekündigt, welche uns das andere Extrem: einen relativ unflüchtigen gelösten Stoff, vor Augen führen sollen.

Die Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur zweier teilweise mischbarer Flüssigkeiten durch Zusatz eines dritten Körpers hat Timmermans[4]) in einer in diesem Jahre erschienenen Arbeit sehr eingehend

[1]) Chem. Weekbl. **2,** 223 (1905). — Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1905, S. **33,** 144, 646.

[2]) Chem. Weekbl. **2,** 691 (1905). — Diese Zeitschr. **56,** 665 (1906). — Dissertation Amsterdam 1905.

[3]) Gazz. chim. (1) **35,** 160 (1905).

[4]) Z. f. Elektroch. **1906,** 644. — Diese Zeitschr. **58,** 138 (1907).

untersucht und fand hier ganz analoge Verhältnisse wie bei der Erhöhung der kritischen Verdampfungstemperatur. Die van 't Hoffsche Formel ist auch auf diesen Fall anwendbar, und die Konstante f ist annähernd von derselben Ordnung, wie in binären Systemen.

In meinen Versuchen suchte ich nach Möglichkeit dieselben Objekte anzuwenden, welche schon in andern Lösungsmitteln untersucht wurden, und bediente mich im übrigen auch bei der Füllung und Erwärmung der Röhrchen derselben Methoden, wie früher, so dass ich in bezug auf experimentelle Einzelheiten auf die oben angeführten frühern Mitteilungen verweisen möchte.

2. Methylchlorid als Lösungsmittel. Das Präparat war in einer Bombe von Kahlbaum bezogen. Es wurde über Natronkalk, Chlorcalcium und Schwefelsäure in eine kleine kalorimetrische Bombe hineindestilliert und in dieser Form zu Füllung der Versuchröhren verwendet. Die kritische Temperatur des angewandten Methylchlorids betrug 143·00°, seine kritische Dichte 0·370, worüber Einzelangaben a. a. O. veröffentlicht worden sind. Die Röhrchen wurden durch Hineindestillieren des Lösungsmittels zur abgewogenen Substanzmenge gefüllt. Ein $^1/_{10}$°iges Thermometer wurde angewandt, dessen Angaben mit den Angaben eines amtlich geprüften Normalthermometers verglichen wurden.

Es bezeichnen, wie früher:

die Pfeile die Art des Verschwindens des Meniskus;

δ die mittlere Dichte;

x den Prozentgehalt der Lösung, bezogen auf 100 g Lösungsmittel;

$\vartheta - \vartheta_0$ die Erhöhung der kritischen Temperatur;

K die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$. Mol.-Gew. = 244.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
↘	0·86	0·372	3·40	96800
↘	1·39	0·366	5·90	103400
⟷	1·45	0·384	5·50	92300
↗	1·46	0·396	4·89	81800
↘	1·99	0·385	7·51	92000
⟷	2·76	0·402	9·39	83000
↘	3·47	0·389	14·25	99800
				K = 92700

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Mol.-Gew. = 178.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	0·64	0·371	2·51	69500
⟷	0·65	0·382	2·48	67900
⟷	1·45	0·384	5·65	69300

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Mol.-Gew. = 178.				
⟷	1·90	0·978	7·40	69300
⟷	1·97	0·394	7·48	67400
↘	2·19	0·380	9·28	75300
				K = 69800
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Mol.-Gew. = 178.				
⟷	1·62	0·386	6·03	66200
↗	2·51	0·414	8·00	56700
⟷	3·98	0·415	13·31	59400
↗	4·77	0·436	13·8	51400
⟷	5·02	0·418	15·6	55200
				K = 57800
Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$. Mol.-Gew. = 169.				
↘	1·07	0·362	4·61	72900
↘	1·44	0·355	6·08	71300
↘	1·64	0·375	6·58	67900
↗	2·26	0·392	7·95	59400
↘	2·34	0·368	9·97	71900
⟷	2·70	0·396	10·06	63100
↗	3·83	0·424	12·47	54900
				K = 65900
Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$. Mol.-Gew. = 110.				
⟷	0·99	0·366	4·41	49100
↗	1·25	0·383	3·80	33300
⟷	2·09	0·397	8·30	43600
⟷	2·13	0·389	8·71	44900
↘	2·51	0·373	11.60	50900
↘	3·42	0·377	16·10	51800
				K = 45600
Benzil, $C_2O_2(C_6H_5)_2$. Mol.-Gew. = 210.				
⟷	0·88	0·373	3·58	85100
⟷	0·95	0·376	3·78	83600
↘	1·34	0·377	5·32	83600
↘	2·00	0·368	8·61	90600
↓	2·25	0·378	9·54	88700
⟷	2·56	0·398	9·36	76700
↑	3·70	0·436	10·85	61700
↓	4·71	0·378	23·10	102900
				K = 84100

Vergleicht man die K-Werte untereinander, so sieht man, dass Triphenylmethan und Benzil obenan stehen, bei Anthracen, Diphenyl-

amin und Phenanthren die K-Werte von gleicher Grössenordnung sind, während Resorcin, welches übrigens, wie die meisten hydroxylhaltigen Körper in hydroxylfreien Lösungsmitteln, ziemlich stark polymerisiert sein muss[1]), die niedrigste Erhöhung der kritischen Temperatur aufweist. Das Gesamtbild ist demnach im grossen und ganzen dasselbe, wie in andern Lösungsmitteln: Ammoniak, Schwefeldioxyd und Pentan.

3. Äthyläther als Lösungsmittel. Das in üblicher Weise gereinigte Präparat zeigte in Übereinstimmung mit Young[2]) folgende kritischen Konstanten:

$$\vartheta_0 = 194{\cdot}4^0, \quad \pi_0 = 36{\cdot}2\,\mathrm{kg}, \quad \delta_0 = 0{\cdot}258.$$

Die Versuchsröhren wurden nach dem Verdrängungsverfahren[3]) gefüllt, und zwar immer mehrere Röhrchen mit einer und derselben Lösung bei verschiedenen Füllungsgraden. In die Tabellen sind jedoch nur diejenigen Versuche aufgenommen, in welchen der Meniskus gerade in der Mitte des Rohres verschwand.

Da die Temperaturdifferenzen meist gross waren, wurde ein $^1/_2{}^0$-Thermometer verwendet.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$. Mol.-Gew. = 244.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·264	6·6	80500
⟷	4	0·275	12·4	75700
⟷	6	0·285	19·3	78500
⟷	8	0·298	24·6	75000
⟷	16	—	46·2	70500
				K = 76000

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Mol.-Gew. = 128.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·269	4·4	28200
⟷	4	0·272	9·9	31700
⟷	6	0·278	15·0	32000
⟷	8	0·290	18·7	29900
⟷	10	0·316	24·6	31500
				K = 30700

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Mol.-Gew. = 178.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·254	7·0	62200
⟷	4	0·276	13·4	59600
⟷	5	—	16·5	58700
⟷	6	0·293	20·1	59600
⟷	8	0·302	25·2	56100
				K = 59200

---

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen **2**, 52 (1899), Braunschweig.

[2]) Mathias, Point critique, S. 180. — Diese Zeitschr. **49**, 206 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **54**, 691 (1906).

Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$. Mol.-Gew. = 169.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·275	6·7	56600
⟷	4	0·283	12·7	53700
⟷	6	0·285	18·6	52400
⟷	8	0·303	24·4	51500
				K = 53500

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$. Mol.-Gew. = 110.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·268	8·9	49000
⟷	4	0·292	16·6	45600
⟷	6	0·281	24·7	45300
⟷	8	0·301	33·1	45500
				K = 46300

Benzil, $C_2O_2(C_6H_5)_2$. Mol.-Gew. = 210.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
⟷	2	0·270	6·4	67100
⟷	4	0·290	11·9	62500
⟷	6	0·322	17·9	62700
⟷	8	0·326	21·1	55300
				K = 61900

Auch in Äthyläther ist die Reihenfolge der Konstanten dieselbe, wie in Methylchlorid und in andern Lösungsmitteln:

Triphenylmethan → Benzil → Phenanthren → Diphenylamin → Resorcin → Naphtalin.

Dass die Konstante des Naphtalins kaum die Hälfte des Normalwertes erreicht, kann bei der grossen Flüchtigkeit dieses Körpers und in Anbetracht der hohen kritischen Temperatur des Äthyläthers nicht weiter auffallend erscheinen.

Des weitern erkennt man, dass die kritische Dichte der Lösungen mit der Konzentration stetig ansteigt, und zwar am stärksten beim Benzil: von 0·258 für reinen Äther bis 0·326 für eine 8 %ige Lösung.

4. Methylalkohol als Lösungsmittel. In diesem Lösungsmittel, dessen kritische Temperatur 240·2° und kritische Dichte 0·275 betrug, wurde nur ein Salz: Kaliumjodid untersucht. Ich gebe nichtsdestoweniger die Zahlen wieder, weil es sich hier um einen ausgesprochen schwer flüchtigen Stoff handelt.

Die Röhrchen wurden nach dem Verdrängungsverfahren gefüllt.

Kaliumjodid, KJ. Mol.-Gew. = 166.

	x	δ	$\vartheta - \vartheta_0$	K
↘	2·49	0·295	11·9	(79200)
⟷	2·49	0·297	8·9	59300
↗	2·49	0·341	7·05	(47000)
↘	5·24	0·336	24·5	(77600)
⟷	5·24	0·355	18·05	57100
↗	5·24	0·377	15·5	(49100)
↘	7·48	0·348	35·4	(78500)
⟷	7·48	0·378	24·0	53200
↗	7·48	0·411	17·4	(38600)
				K = 56500

Es sei hierzu erwähnt, dass in denjenigen Röhrchen, deren Füllungsgrad nur gering ist, wo also der Meniskus unten verschwindet (diese Röhrchen sind in die Tabellen nicht aufgenommen), das gelöste Salz unterhalb der kritischen Temperatur ausfällt. Demnach ist auch hier die Löslichkeit in der kritischen Gegend sehr stark vom Füllungsgrad abhängig[1]). Auch der Koeffizient K fällt rapid bei steigendem Füllungsgrad. Im allgemeinen unterscheidet sich aber die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur durch Jodkalium — der Grössenordnung nach — nicht wesentlich von den für Lösungen anderer Stoffe gefundenen Konstanten.

5. van 't Hoffs Formel. Wir wollen jetzt an der Hand des gesamten in dieser und den vorigen Mitteilungen zusammengetragenen Zahlenmaterials die Gültigkeitsgrenzen der vorgeschlagenen Formeln prüfen. Wir wenden zunächst unsere Aufmerksamkeit der van 't Hoffschen Formel zu, nach welcher die Grösse:

$$f = \frac{K}{MT_1},$$

die wir als „relative“ molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur bezeichnen wollen, für alle Lösungsmittel konstant sein und annähernd 3 betragen soll. Bei der Prüfung der Formel ist zu beachten, dass sie eigentlich für Lösungen nicht flüchtiger Stoffe abgeleitet ist, eine Bedingung, welche in den hier beschriebenen Versuchen nicht erfüllt werden konnte.

In der nachstehenden Tabelle sind die Werte von f für verschiedene Lösungsmittel und für verschiedene gelöste Stoffe zusammengestellt, wobei die erstern nach ihrer kritischen Temperatur, die letztern nach der Grösse der gefundenen K-Werte geordnet sind.

[1]) Smits, Z. f. Elektroch. 9, 663 (1903). — Centnerszwer und Teletow, Z. f. Elektroch. 9, 799 (1903).

Zusammenstellung der nach van 't Hoffs Formel berechneten Konstanten.

Gelöster Stoff	Siedepunkt	Lösungsmittel						
		CO_2 $\vartheta_0 = 31.3^\circ$	NH_3 $\vartheta_0 = 131^\circ$	CH_3Cl $\vartheta_0 = 143^\circ$	SO_2 $\vartheta_0 = 157^\circ$	C_6H_{12} $\vartheta_0 = 189^\circ$	$(C_2H_5)_2O$ $\vartheta_0 = 194^\circ$	CH_3OH $\vartheta_0 = 240^\circ$
Naphtalin	218°	2·39	1·66	—	1·45	—	0·89	—
Resorcin	280°	—	—	2·17	2·36	—	1·34	—
Phenanthren	340°	—	2·93	2·75	2·65	1·28	1·71	—
α-Naphtylamin	301°	—	3·09	—	2·59	1·09	—	—
Anthracen	351°	—	3·08	3·33	2·68	1·38	—	—
Diphenylamin	302°	—	3·36	3·14	2·82	1·37	1·55	—
Naphtalindibromid	310°	—	—	—	—	1·41	—	—
Benzil	347°	—	5·67	4·01	3·32	1·41	1·79	—
Triphenylmethan	351°	—	3·99	4·43	3·37	1·73	2·20	—
Kaliumjodid	—	—	—	—	—	—	—	3·44

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Werte der „relativen" molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur $\frac{K}{MT_1}$ allerdings bei den leicht flüchtigen Lösungsmitteln: CO_2, NH_3, CH_3Cl und SO_2 von annähernd derselben Grössenordnung sind und von der Zahl 3 nicht stark differieren. Im übrigen aber ist unverkennbar, dass die Konstanten sowohl in Abhängigkeit vom Gelösten, wie auch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel einen ausgesprochenen Gang zeigen, und zwar:

1. dass die Reihenfolge der Konstanten für alle Lösungsmittel, d. h. innerhalb jeder Vertikalreihe dieselbe ist;

2. dass die Konstanten im allgemeinen mit steigender Flüchtigkeit des Gelösten fallen; und

3. dass sie die Tendenz zeigen mit steigender kritischer Temperatur des Lösungsmittels zu fallen.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die Werte der „relativen" molekularen Erhöhung der kritischen Temperatur um so kleiner werden, je näher die kritischen Temperaturen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz zusammenrücken.

6. Die Formel van Laars. Ein Vorzug dieser Formel beruht darin, dass sie sowohl der besondern Natur des Lösungsmittels, wie auch der Natur des gelösten Bestandteils Rechnung trägt. Demgemäss erscheint sie auch auf Lösungen relativ leicht flüchtiger Stoffe, z. B. des Naphtalins anwendbar.

Diesem Vorzug steht jedoch auf der andern Seite die Unsicherheit entgegen, mit welcher die Annahme, dass die kritischen Drucke beider

Bestandteile der Lösung gleich sein sollen, behaftet ist. In unsern Versuchen variieren die kritischen Drucke der Lösungsmittel von 33 Atm. (für Pentan) bis 113 Atm. (für NH_3). Über die kritischen Drucke der gelösten Stoffe weiss man ebensowenig wie über ihre kritischen Temperaturen. So viel ist aber bekannt, dass die kritischen Drucke in homologen Reihen mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer kleiner werden. Sie werden für die hier angeführten Verbindungen wahrscheinlich 30—40 Atm. betragen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Annahme der Gleichheit der kritischen Drucke in vielen der untersuchten Fälle sicherlich nicht gilt.

Anderseits lässt sich die Formel von van Laar leider nicht unmittelbar durch die Erfahrung prüfen, weil die kritischen Temperaturen der gelösten Stoffe, welche in dem Ausdruck θ vorkommen, meistenteils sehr hoch und dem Experiment unzugänglich sind. Um die Richtigkeit seiner Formel zu prüfen, hat daher van Laar eine Regel benutzt, nach welcher der Quotient der absoluten kritischen Temperatur und der absoluten Schmelztemperatur bei zwei- und dreiatomigen Körpern in der Nähe von 2, bei mehratomigen in der Nähe von 2·3 liegt[1]). Indem er nun diese Quotienten aus der Erhöhung der kritischen Temperatur der Lösungen berechnete, fand er in der Tat Zahlen, welche zwischen 1·9 und 2·3 schwankten.

Man kann die Richtigkeit der van Laarschen Formel unmittelbar nur so prüfen, indem man für mehrere Lösungsmittel die kritische Temperatur einer gelösten Substanz berechnet und prüft, ob man hierbei zu konstanten Werten gelangt. Erweist sich dieses Verfahren als richtig, so wäre dadurch in der Tat viel gewonnen, weil man so die Möglichkeit erhalten würde, die so wichtigen kritischen Daten auch für sehr schwer flüchtige Substanzen experimentell zu bestimmen.

Die Werte θ aus Formel (3) S. 357 und die daraus berechneten kritischen Temperaturen T_2 der verschiedenen gelösten Stoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Lösungsmittel nach der Reihenfolge ihrer kritischen Drucke geordnet sind.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Übereinstimmung der für die kritische Temperatur T_2 der gelösten Stoffe berechneten Werte innerhalb jeder Horizontalreihe zum Teil allerdings sehr gut ist: für NH_3, SO_2 und CH_3Cl lässt sie in der Tat wenig zu wünschen übrig. Jedoch ist auch hier ein ausgesprochener Gang bemerkbar: die Werte von T_2 steigen mit dem kritischen Druck des Lösungsmittels.

Auffallend muss es erscheinen, dass auch innerhalb jeder Ver-

[1]) Festschrift Ludwig Boltzmann, Leipzig 1904, S. 323.

Vergleich der kritischen Temperaturen gelöster Stoffe nach van Laar.

Gelöster Stoff		Lösungsmittel							
		C_5H_{12} $\pi_0 = 32{\cdot}9$	$(C_2H_5)_2O$ $\pi_0 = 35{\cdot}6$	CH_3Cl $\pi_0 = 65{\cdot}0$	CO_2 $\pi_0 = 72{\cdot}9$	CH_3OH $\pi_0 = 78{\cdot}6$	SO_2 $\pi_0 = 78{\cdot}9$	NH_3 $\pi_0 = 113$	Mittel
Naphtalin	θ	—	1·57	—	2·13	—	1·80	1·88	
	T_2	—	733°	—	647°	—	774°	762°	729°
Resorcin		–	1·76	2·06	—	—	2·11	—	
	T_2	—	822°	857°	—	—	908°	—	862°
Phenanthren	θ	1·74	1·90	2·23	—	—	2·20	2·28	
	T_2	805°	887°	927°	—	—	946°	923°	898°
α-Naphtylamin	θ	1·66	—	—	—	—	2·19	2·33	
	T_2	767°	—	—	—	—	942°	944°	884°
Anthracen	θ	1·78	—	2·39	—	—	2·21	2·32	
	T_2	822°	—	993°	—	—	951°	940°	926°
Diphenylamin	θ	1·77	1·84	2·34	—	—	2·25	2·40	
	T_2	818°	859°	973°	—	—	968°	973°	918°
Naphtalindibromid	θ	1·79	—	—	—	—	—	—	
	T_2	826°	—	—	—	—	—	—	826°
Benzil	θ	1·79	1·93	2·56	—	—	2·39	2·93	
	T_2	826°	902°	1064°	—	—	1028°	1186°	1001°
Triphenylmethan	θ	1·91	2·07	2·66	—	—	2·40	2·56	
	T_2	883°	966°	1102°	—	—	1030°	1038°	1004°
Kaliumjodid	θ	—	—	—	—	2·42	—	—	
	T_2	—	—	—	—	1242°	—	—	1242°

tikalreihe die T_2-Werte nicht stark differieren. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, dass sich die kritischen Temperaturen der verschiedenen gelösten Stoffe in weitern Grenzen bewegen.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist der Einfluss der Lösungsmittel auf die Erhöhung der kritischen Temperatur der Lösungen einem vergleichenden Studium unterzogen worden. Insbesondere wurde das gewonnene Zahlenmaterial dazu verwendet, um die von van't Hoff und von van Laar vorgeschlagenen Formeln zu prüfen. Es hat sich ergeben:

1. dass die „relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur" nur näherungsweise der Forderung der Konstanz entspricht, im übrigen aber sowohl durch die Natur des Lösungsmittels wie auch durch die Natur der gelösten Substanz bedingt wird;

2. dass diese Grösse um so kleiner wird, je näher die kritischen Temperaturen der beiden Bestandteile aneinander rücken.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.
September 1907.

Zur Berechnung von Kohlenwasserstoffgleichgewichten.

Von

H. v. Wartenberg.

(Phys. Chem. Institut der Universität Berlin.)

Kürzlich hat Herr J. Sand[1]) eine Methode entwickelt, um aus Gleichgewichten von Quecksilberäthylenverbindungen die Änderung der freien Energie bei Kohlenwasserstoffgleichgewichten der Berechnung zugänglich zu machen, womit „sich die Möglichkeit ergebe, eine energetische Chemie der einfachen organischen Verbindungen zu entwickeln" (loc. cit. S. 251). Es ist nicht zu bestreiten, dass auf dem vorgeschlagenen, allerdings sehr komplizierten, Wege einige derartigen Gleichgewichte einer experimentellen Behandlung fähig werden. Es muss jedoch betont werden, dass eine Berechnung des Verlaufes organischer Reaktionen sich schon heute auf sehr einfachem Wege mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems[2]) durchführen lässt. Wenn auch das vorhandene Zahlenmaterial eine exakte Voraussage mitunter nicht zulässt, so kann doch mit absoluter Sicherheit die Richtung der Reaktion und die Grössenordnung der Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden im Gegensatz zu der Meinung Herrn Sands, z. B., „dass das Zahlenmaterial noch nicht genüge, über den Verlauf der Reaktion $C_2H_4 = 2C + 2H_2$ etwas auszusagen" (loc. cit. S. 245).

Obwohl Nernst bereits in seiner ersten Abhandlung[2]) einige Beispiele aus der organischen Chemie berechnet hat, dürfte es doch vielleicht nicht unangebracht sein, die obige Behauptung mit einigen Beispielen zu belegen, bei denen der Verlauf der Reaktion wenigstens qualitativ bekannt ist.

Es möge zunächst das allgemeine Problem behandelt werden, welcher Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man sich Kohlenstoff als Bodenkörper mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. $T = 300^0$ und bei Drucken von der Grössenordnung 1 Atm. isotherm eingeschlossen und alle Reaktionshemmungen aufgehoben denkt. Man hat dann die Gleichung:

---

1) Diese Zeitschr. **60**, 237 (1907).

2) Götting. Nachr. 1906, Heft 1.

$$C_xH_y = xC + \frac{y}{2} H_2 \mp q \quad (1)$$

oder in der Form der Nernstschen Gleichung:

$$\log \frac{(C_xH_y)}{(H_2)^{\frac{y}{2}}} = \frac{\pm q}{4{\cdot}57\,T} - n\,1{\cdot}75 \log T - n\,3. \quad (2)$$

Hierbei bedeutet n die Differenz der Molekühlzahl von links und rechts in (1). Der Kohlenstoff fällt als Bodenkörper heraus, und die „chemischen Konstanten" der Stoffe sind gleich 3 angenommen, da die kleinen Abweichungen von diesem Wert hier nichts ausmachen[1]). Es ist nun klar, dass sich der Kohlenwasserstoff bilden wird, bei dem die rechte Seite von (2) am grössten ist. Auf den ersten Blick könnte es so scheinen, als ob dies bei möglichst grossem q einträte, entsprechend dem Berthelotschen Prinzip, also bei den höhern Paraffinen[2]). Aber gerade bei diesen ist auch die Zahl n, die Kondensation, sehr gross, so dass der grössere q-Wert paralysiert wird, wie das folgende kleine Tabelle zeigt, in der die einzelnen Faktoren der rechten Seite von (2) aufgeführt sind:

Kohlenwasserstoff	q nach Berthelot	n	+ Glied	— Glied	$\log K$
CH_4	18900	1	13·8	7·3	6·5
C_2H_6	23300	2	17·0	14·6	2·4
C_4H_{10}	35000	4	25·5	29	—3·5

Die Acetylene, Olefine, alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, soweit deren Bildungswärme bekannt ist, kommen teils ihrer negativen q wegen nicht in Betracht, teils lassen sie dies bei ihren hohen Kondensationen ohne weiteres erkennen. Da nun bei weiterer Fortsetzung obiger Tabelle die q-Werte immer weniger, die negativen Glieder aber konstant um ca. 7 wachsen, ist leicht ersichtlich, dass Methan der bei $T = 300^0$ stabilste Kohlenwasserstoff ist.

Es ist übrigens aus diesem Beispiel sehr schön zu ersehen, wie in der Nernstschen Theorie im Gegensatze zum Berthelotschen Prinzip die Volumenänderung Berücksichtigung findet, indem alle Glieder bis auf das erste dieser Korrektion Rechnung tragen.

---

[1]) Von Bedeutung werden diese Abweichungen erst, wenn der Ausdruck rechts etwa gleich 1 oder 2 wird (denn mehr als ± 2 machen die Abweichungen so gut wie nie aus), da in diesem Falle offenbar die Richtung der Reaktion nicht mehr sicher ist.

[2]) Vgl. hierzu die Tabellen der Bildungswärmen im Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 416.

Geradeso wie Methan sich aus den Elementen bilden müsste, „gravitieren" auch umgekehrt alle andern Kohlenwasserstoffe nach dem Methan bei gewöhnlicher Temperatur. Daher finden wir auch in der Natur bei allen Kohlenwasserstoffzersetzungen bei niederer Temperatur als Endprodukte immer Methan und Kohle, z. B. in Steinkohlenlagern. Die Zersetzung geht allerdings nicht so einfach glatt in Kohlenstoff und Methan vor sich, sondern es bilden sich bekanntlich teils immer wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, teils Methan (Steinkohle — Grubengas und Petroleum — heiligen Feuer von Baku usw.). Die Tausende von Gleichgewichten oft noch unbekannter Körper der festen Phase, die dabei mitwirken, machen natürlich eine Diskussion unmöglich. Es lässt sich nur das Ende voraussehen.

Anders wird das Bild bei höhern Temperaturen. Eine sehr lehrreiche Sammlung dafür bieten die Vorgänge bei der Leuchtgasfabrikation. Es mögen hier von den zahlreichen dabei auftretenden Reaktionen nur die Umwandlungen verfolgt werden, die eines der dabei primär entstehenden Gase, das Äthylen erleidet. Und zwar können bei diesem erfahrungsgemäss je nach der Temperatur folgende Umsetzungen eintreten:

$$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2;\ C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;\ C_2H_4 = CH_4 + C;\ CH_4 = C + 2H_2.$$

1.[1] $$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2 - 43700$$

$$C_{C_2H_4} = 2{\cdot}8;\ C_{C_2H_2} = 3{\cdot}2;\ C_{H_2} = 2{\cdot}2.$$

Also $$\log \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_2][H_2]} = \frac{43700}{4{\cdot}57\,T} - 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}8 - 3{\cdot}2 - 2{\cdot}2$$

$$= \frac{9560}{T} - 1{\cdot}75 \log T - 2{\cdot}6.$$

Bei Rotglut oder $t = 900^0$ wird demnach der Quotient links 2. Es wird sich also ein beträchtlicher Teil des C_2H_4 in C_2H_2 verwandeln. Ganz analog erhält man übrigens für die Umwandlung von Methan in C_2H_2:

$$\log \frac{[CH_4]^2}{[C_2H_2][H]} = \frac{20600}{T} - 3{\cdot}5 \log T - 4{\cdot}2,$$

oder für $t = 1000^0$: $K = 6{\cdot}4$.

---

[1]) Zu den im folgenden benutzten Zahlen ist folgendes zu bemerken: Die Wärmetönungen sind möglichst direkt aus den Verbrennungswärmen Berthelots und Thomsens (Mittelwerte) berechnet. Die „chemischen Konstanten" C sind nach Formel 16 der Nernstschen Abhandlung (loc. cit.) aus den Daten für Dampftensionen und kritische Daten der Landolt-Börnstein-Meyerhofferschen Tabellen bestimmt.

Es ist somit das Auftreten von Acetylen im Leuchtgas ganz plausibel, wenn sich auch aus Methan sehr viel weniger als aus Äthylen bilden kann.

2. $$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 35000 \text{ kal.}$$

$$C_{C_2H_6} = 2{\cdot}6.$$

$$\log \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} = -\frac{35000}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}2 + 2{\cdot}8 - 2{\cdot}6$$

$$= -\frac{7660}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}4.$$

Bei $T = 300^0$ würde also der Quotient links $10^{-19{\cdot}8}$ werden, d. h. das Gleichgewicht völlig auf der Äthanseite liegen. Bei Verwendung eines geeigneten Katalysators (Platinmohr, Sabatiers Nickel) stellt sich in der Tat das Gleichgewicht in dieser Weise ein.

Hieran anknüpfend möge auch noch die bekannte Mitscherlichsche Darstellung des Äthylens durch Durchleiten von Äthylalkoholdämpfen durch bei 170^0 siedende Schwefelsäure erläutert werden, da sie zeigt, wie mangelhaft noch leider mitunter das Zahlenmaterial ist, das den Berechnungen zugrunde gelegt werden muss. Man hat die Reaktion:

$$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH.$$

Die Wärmetönung werde ausführlich berechnet:

	Berthelot	Thomsen
$C_2H_5OH + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 3\,H_2O$	$+ 335{\cdot}2$	$+ 340{\cdot}5$
$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$	$+ 341{\cdot}1$	$+ 333{\cdot}3$
$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	$- 5{\cdot}9$	$+ 7{\cdot}2$

Durch Subtrahieren der beiden nicht sehr voneinander abweichenden Verbrennungswärmen beider Autoren erhält man also völlig verschiedene Resultate. Es zeigt dies, wie dringend die Bildungswärmen einer neuen genauern Bestimmung bedürfen. Bildet man nun die Stabilitätsgleichungen, so erhält man, da $C_{C_2H_6O} = 4{\cdot}1$ und $C_{H_2O} = 3{\cdot}1$ sind:

$$\log \frac{[C_2H_4][H_2O]}{[C_2H_6O]} = \frac{-1290}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}4 \quad \text{(Berthelot)},$$

$$= \frac{+1570}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 2{\cdot}4 \quad \text{(Thomsen)}.$$

Immerhin werden für $t = 170^0$ die Quotienten links entweder 2.10^4 oder 4.10^{10}, d. h. es bildet sich fast ausschliesslich Äthylen.

3. $$C_2H_4 = CH_4 + C + 27\,300 \text{ kal.}$$

$$C_{CH_4} = 2{\cdot}8 \text{ [1]}.$$

Also:
$$\log \frac{[C_2H_4]}{[CH_4]} = -\frac{27\,300}{4{\cdot}57\,T} + 2{\cdot}8 - 2{\cdot}8$$
$$= -\frac{5960}{T}.$$

Es bildet sich also stets Methan aus Äthylen. Dieser Prozess spielt eine Rolle beim Leuchten der Kohlenwasserstoffflammen. Das primär gebildete Äthylen gehört zu den wichtigsten „Lichtträgern" in diesen Flammen. Es wird offenbar schon rasch im Innern der Flamme zerlegt, infolge der höhern Reaktionsgeschwindigkeit bei höhern Temperaturen, und die abgeschiedenen Kohleteilchen sind dann die Emissionszentren des Lichtes einer Methanflamme. Ist zuviel Äthylen im Gas, so russt die Flamme, weil zuviel Kohlenstoff abgeschieden wird[2].

4. Doch auch das Methan ist bei hohen Temperaturen nicht beständig, wie das zuletzt aus den Gasretorten unter Absatz von Retortengraphit entweichende Wasserstoffgas beweist. Das Methangleichgewicht ist letzthin quantitativ untersucht worden von Mayer und Altmayer[3]. Wenn diese Untersuchung auch noch nicht abgeschlossen ist, so lassen sich doch die Resultate mit der Nernstschen Theorie vergleichen. Es ist hierzu zweckmässig, gleich auf die ausführlichere Theorie unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen[4] der Komponenten zurückzugehen. Für diese mögen dieselben Zahlen benutzt werden, wie sie Mayer und Altmayer verwenden, d. h. als Molekularwärmen für Kohlenstoff 3·5, für H_2 7 und für CH_4 10, alles bei $T_0 = 800^0$. Man erhält dann als Glied für die spezifischen Wärmen:

$$\frac{\Sigma \nu c + \Sigma \nu C_p - \Sigma \nu\, 3{\cdot}5}{2\,T_0} = \frac{+3{\cdot}5 + 10 - 2{\cdot}7 + 3{\cdot}5}{2\,.\,800} = 0{\cdot}00188.$$

Es ist nun:

$$CH_4 = C + 2\,H_2 - 21\,750 \text{ bei } T = 300^0,$$

also wird mit obigem Glied für die Molekularwärmen:

$$Q_0 = -21\,250 - 3{\cdot}5\,T + 0{\cdot}00188\,T^2$$

---

[1] Die Konstante für CH_4 ist berechnet, indem das Mittel aus den kritischen Daten von Olszewski und Dewar genommen ist. Vgl. Landolt-Börnstein, S. 185.

[2] Vgl. hierzu: Handwörterbuch der Chemie v. Fehling-Hell. IV, 363.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. **40, 2134** (1907).

[4] Götting. Nachr. (1906), Heft 1, Formel (37).

$$\text{und: } \log \frac{[CH_4]}{[H_2]^2} = \frac{21250}{4{\cdot}57\,T} - 1{\cdot}75 \log T + \frac{0{\cdot}00188}{4{\cdot}57} T + 2{\cdot}8 - 2.2{\cdot}2$$

$$= \frac{4600}{T} - 1{\cdot}75 \log T + 0{\cdot}00041\,T - 1{\cdot}6. \qquad \text{(a)}$$

Es haben nun Mayer und Altmayer (allerdings noch ziemlich ungenau) Zahlen für $\log K$ gefunden, deren Mittelwerte in der folgenden Tabelle mit den dazu gehörigen Temperaturen aufgetragen sind:

$\log K$	T	T nach (a)	T nach (b)
0·927	748[1])	648	740
0·554	780[1])	683	787
0·341	809	703	810
0·268	880	770	886

In die dritte Spalte sind die nach Gleichung (a) für $\log K$ berechneten Temperaturen eingesetzt. Sie weichen um durchschnittlich 100° von den gefundenen ab; dem kann aber abgeholfen werden, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, wenn man das erste Glied der Gleichung (a) verändert:

$$\log \frac{[CH_4]}{[H_2]^2} = \frac{5410}{T} - 1{\cdot}75 \log T + 0{\cdot}00041\,T - 1{\cdot}6. \qquad \text{(b)}$$

Auf den ersten Blick erscheint diese Änderung der Wärmetönung von 21250 auf 25000 kal. willkürlich. Es würde jedoch hierzu nur eine Verkleinerung der Verbrennungswärme des Methans um 1·3% von 211·9 auf 209·2 Kal. nötig sein. Da die Berthelotsche Verbrennungswärme 213·5 Kal. um 0·8% von der Thomsenschen abweicht (allerdings im entgegengesetzten Sinne), so ist die Möglichkeit, dass die Verbrennungswärme um 1·3% falsch sei, durchaus nicht von der Hand zu weisen. Solange aber die Messungen noch nicht revidiert sind, bleibt natürlich die Gleichung (b) nur eine empirisch den Beobachtungen angepasste, während zur Beurteilung der Theorie lediglich (a) in Betracht kommt. Die Genauigkeit, mit welcher diese die Messungen wiedergibt, dürfte für praktische Zwecke völlig genügen.

Wie schon bei der Äthylenbildung bemerkt, bilden diese Unsicherheiten der Wärmetönungen, die oft 20% und mehr betragen, eine Quelle, wenn nicht die einzige, einer gewissen Unsicherheit thermodynamischer Berechnungen, die es sehr wünschenswert erscheinen lässt, dass diese wichtigen Grössen besser bestimmt werden, und zwar möglichst nicht

[1]) Es sind nur die Werte, die beim Methanzerfall erhalten wurden, benutzt.

durch Messung der Verbrennungswärme, sondern durch direkte Reaktionen, wobei nach dem heutigen Stande der kalorimetrischen Technik auch sehr wohl relativ langsam verlaufende Reaktionen herangezogen werden könnten.

Zum Schluss möge noch betont werden, dass in praxi noch die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Prozesse eine entscheidende Rolle spielt, so dass viele der obigen Gleichgewichte kaum quantitativ so, wie die Theorie es verlangt, in messbarer Zeit sich einstellen. Man kann jedoch stets spezifische Katalysatoren annehmen und mitunter auch realisieren.

Über die Explosion von reinem Knallgas.

Von

Harold B. Dixon und **Lawrence Bradshaw**[1]).

(Mit 1 Figur im Text und 6 Figuren auf Tafel I und II.)

Die Tatsache, dass eine grosse Anzahl chemischer Reaktionen erfahrungsmässig von der Anwesenheit von Wasserdampf abhängig ist, hat zu zahlreichen Versuchen über die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff Veranlassung gegeben. Vor einigen Jahren zeigte der eine von uns[2]), dass Knallgas durch einen elektrischen Funken sowohl im trockenen als im feuchten Zustande entzündet wird, und Versuche über die Detonationsgeschwindigkeit im Knallgas schienen zu beweisen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf auf die bereits ausgebildete Explosionswelle keinen Einfluss, es sei denn einen etwas verzögernden, ausübt.

In neuerer Zeit hat H. B. Baker[3]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen er sehr reinen Sauerstoff und Wasserstoff verwendete, die er durch Elektrolyse einer Lösung von sorgfältig gereinigtem Baryumhydroxyd erhielt. Seine Versuche zeigen, dass die Entzündung durch einen erhitzten Draht in hohem Grade durch die Reinheit der Gase beeinflusst wird.

Da also die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff von der Anwesenheit vorher gebildeter Wassermoleküle abhängt, schien es möglich, dass sich die durch einen Funken erzeugte Flamme in feuchten und trockenen Gasen mit verschiedener Geschwindigkeit ausbreitet.

In der Absicht, festzustellen, ob derartige Unterschiede, sei es im Anfangsstadium der Explosion oder in den Folgeerscheinungen, bestehen, haben wir die Explosionsflamme in den trockenen und ungetrockneten Gasen einer photographischen Analyse unterworfen. Die photographischen Aufnahmen wurden mittels eines Films gemacht, der sich mit

---

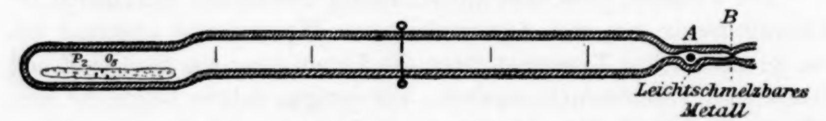
[1]) Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) H. B. Dixon, Phil. Trans. **175** A., **634** (1884) und Chem. Soc. Trans. **49**, 108 (1886).

[3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 401 (1902).

grosser Geschwindigkeit vertikal nach abwärts bewegte, während die durch einen zwischen Platindrähte überspringenden Funken entzündete Flamme sich in dem horizontalgestellten Rohr aus Jenaer Glas nach beiden Seiten ausbreitete.

Die Explosionsröhren wurden mit destilliertem Wasser, dann mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat, hierauf mit rauchender Salpetersäure und schliesslich wieder mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Abtropfen wurden die Röhren zuerst in einem Dampftrockenschranke getrocknet und hierauf in einem Verbrennungsofen erhitzt, während heisse Luft, die vorher durch Baumwolle filtriert und durch P_2O_5 getrocknet worden war, durchgeleitet wurde.



Das Gasgemisch wurde nach Bakers Methode hergestellt, d. h. durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Baryumhydroxyd. Für die Versuche mit ungetrockneten Gasen wurde das Knallgas ohne weiteres über Quecksilber in einem gläsernen Zylinder aufgefangen. Für die Versuche mit trockenem Gas wurde das Knallgas zuerst durch zwei Röhren mit destilliertem P_2O_5 geleitet und dieses roh getrocknete Gas in einem Behälter über Quecksilber aufgefangen, auf dessen Oberfläche sich etwas P_2O_5 befand. Die Röhren, welche alle etwas P_2O_5 enthielten, wurden aus diesem Behälter gefüllt.

Das verwendete Baryumhydroxyd wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren von Kahlbaums „reinem" $Ba(OH)_2$ erhalten. Es enthielt noch eine geringe Menge Carbonat. Das P_2O_5 wurde in einem Strom trockenen Sauerstoffs über platiniertem Asbest destilliert.

Die Röhren wurden mehrmals mit dem Gasgemisch ausgespült und dann mit leicht schmelzendem Metall verschlossen (bei *A* in der Fig.), worauf sie ohne Gefahr vor der Gebläseflamme zugeschmolzen werden konnten (bei *B*).

Erste Versuchsreihe. (Juli bis September 1902.) Es wurden drei Röhren, in welche etwas P_2O_5 gebracht worden war, mit dem Gasgemisch gefüllt und zwei Monate im Dunkeln stehen gelassen. Zur selben Zeit wurden drei Kontrollröhren mit feuchtem Gas gefüllt und ebenfalls stehen gelassen. Unter den von diesen Röhren gemachten Aufnahmen waren 1 und 2 (Tafel I) die gelungensten. 1 zeigt die Explosion der trockenen, 2 die der feuchten Gase. Sie gleichen einander in jeder Beziehung.

Eine zweite Reihe von Versuchen, welche auf dieselbe Weise ausgeführt wurden, bestätigte dieses Resultat.

Dritte Versuchsreihe. (April bis Juli 1903.) Um die Bedingungen gleichartiger zu machen, wurde eine Menge feingepulverter SiO_2, von gleichem Volumen wie das P_2O_5 in den mit trockenem Gas gefüllten Röhren in die Röhren gebracht, welche das feuchte Gas enthielten. Diese Röhren blieben $3^1/_2$ Monate im Dunkeln.

Die Aufnahmen 4 und 6 (feucht) können mit 3 und 5 (trocken) direkt verglichen werden (Tafeln I und II). Sie bestätigen diejenigen der Reihe I. Die in den trockenen und feuchten Gasen beobachteten Erscheinungen sind identisch. Die dünnen vertikalen Linien auf den Photographien rühren von schmalen Streifen schwarzen Papiers her, welche als Marken auf die Röhren geklebt sind.

Unsere Versuche zeigen, dass, soweit sich dies nach der Flamme beurteilen lässt, die Abwesenheit von Wasserdampf keinen Einfluss auf die Explosion einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff hat, wenn einmal die Flamme durch einen Funken ausgelöst worden ist.

Die Entzündung von Gasgemischen durch Kompression.

Von

Lawrence Bradshaw[1]).

(Mit 3 Figuren im Text und 2 Figuren auf Tafel III.)

Im Verlaufe der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, bei welchen die Bewegungen der Flamme bei der Knallgasexplosion mittels eines rasch rotierenden photographischen Films aufgenommen wurden, beobachteten wir eine neue Erscheinung. Ausser den gewöhnlichen Explosionserscheinungen[2]) zeigte die Photographie eine neue leuchtende Welle, welche, von einem Ende des Rohres ausgehend, der von dem in der Mitte des Rohres befindlichen Entzündungspunkt sich langsam ausbreitenden Flamme begegnete.

Da wir etwas Derartiges auf keiner von den Hunderten von Explosionsaufnahmen, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden, bemerkt hatten, vermuteten wir, dass diese spontane Entzündung durch die besondere Form des Rohres hervorgerufen worden sei, welche bei diesen Versuchen zum ersten Male Verwendung fand. Das Knallgas befand sich in einem Glasrohr, dessen eines Ende vorher zu einer feinen Kapillare ausgezogen worden war, um es nach dem Füllen leicht zuschmelzen zu können. Nach dem Vorschlag von H. B. Baker[3]) wurde die Kapillare zuerst durch ein wenig leichtschmelzendes Metall verschlossen, welches geschmolzen und dann erstarren gelassen wurde. Das Ende der engen Röhre konnte dann mittels einer kleinen Flamme zugeschmolzen werden, ohne dass eine vorzeitige Explosion des Gasgemisches zu befürchten war. Ein Ende der Röhre hatte deshalb die Gestalt eines Trichters (Fig. 1, *a*).

---

[1]) Nach einer der Royal Society gemachten Mitteilung aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) H. B. Dixon, „The Movements of the Flame in the Explosion of Gases", Phil. Trans. **200,** 315 (1902).

[3]) Journ. Chem. Soc. **81,** 400 (1902).

Die oben erwähnte Welle schien von diesem Ende des Rohres ihren Ausgang zu nehmen. Wir nahmen an, dass eine unsichtbare Druckwelle das Gasgemisch im Trichter komprimiert und es so durch die Kompressionswärme an dieser Stelle spontan entzündet habe. Auf

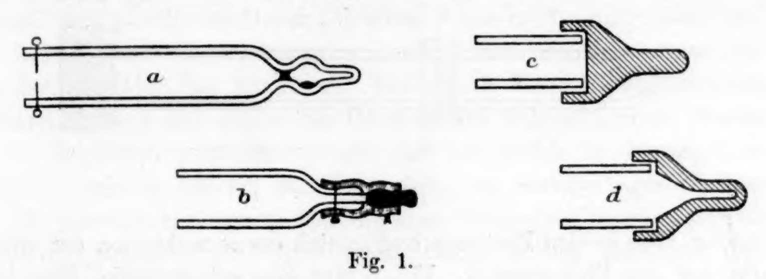


Fig. 1.

den Photographien ist der Ausgangspunkt der Flamme nicht genau zu erkennen, da er durch die Klammer, welche das Rohr hielt, verdeckt wird.

Auf Veranlassung Prof. H. B. Dixons unternahm ich deshalb die folgende Untersuchung, um den Ursprung der neuen Verbrennungswelle und die Umstände, unter denen sie sich bildet, näher zu erforschen.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde kein leichtschmelzendes Metall verwendet, sondern die Kapillare wurde vor der Gebläseflamme zugeschmolzen und das Knallgas durch das andere Ende eingefüllt. Hierbei wurde abwechselnd evakuiert und gefüllt, um die Luft völlig zu verdrängen.

Die Aufnahmen wurden auf die gewöhnliche Art gemacht, d. h. auf einem Film, der auf eine rasch rotierende Trommel gespannt war. Der Film bewegte sich auf der dem Rohr zugekehrten Seite vertikal nach abwärts, während die Flamme im Rohr sich horizontal bewegte. Auf den Photographien ist nur das Röhrenstück zwischen den Entzündungsdrähten und dem kapillaren Ende zu sehen. Der breite schwarze Streifen rührt von der Klammer, die dünnen Linien von schmalen Papierstreifen her, welche zu beiden Seiten der Drähte in Abständen von drei Zoll auf die Röhre geklebt waren, um als Marken zu dienen. Die ganze Anordnung der Röhre wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Die Funken sprangen unmittelbar rechts von der Klammer in einer Entfernung von $7^1/_2$ Zoll vom konischen Ende über.

Fig. A (Tafel III) zeigt die Bewegung der Flamme in diesem Rohr bei der Explosion von $2H_2O + O_2$. Auf dem Negativ kann man den Funken ein wenig rechts von dem schwarzen Streifen erkennen; die Flamme breitet sich mit zunehmender Geschwindigkeit nach rechts und links aus. Wenn die Flamme einen Punkt etwa in der Mitte zwischen

der ersten und zweiten Marke, also ungefähr $4^1/_2$ Zoll von der Funkenstrecke entfernt, erreicht hat, erscheint eine zweite Flamme[1]) an dem kapillaren Ende der Röhre und bewegt sich mit etwas geringerer Geschwindigkeit als die durch den Funken ausgelöste in entgegengesetzter

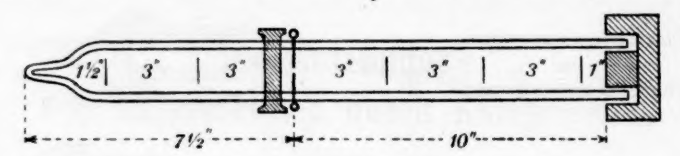


Fig. 2.

Richtung. Die beiden Flammen treffen sich etwas rechts von der ersten Marke auf der Photographie. Fig. 2 gibt eine schematische Übersicht der Flammenbewegungen. Man bemerkt, dass die ursprüngliche Flamme durch eine Schallwelle aufgehalten wird, welche nahe dem Röhrenende reflektiert wurde.

Die Erscheinung ist in Fig. B (Tafel III) deutlicher zu sehen. Diese wurde durch Aufnahme der äusserst hellen Flamme erhalten, welche bei der Entzündung eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff (im Verhältnis $2\,CS_2 + 3\,O_2$) entsteht. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in dem frühern Fall, nur befand sich hier die Funkenstrecke 13 Zoll vom Röhrenende entfernt, und der Film rotierte etwas rascher.

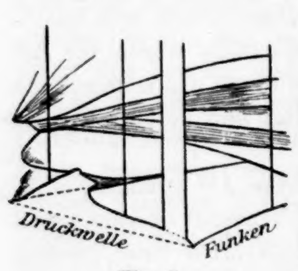


Fig. 3

Auf zahlreichen Photographien, deren Wiedergabe hier überflüssig erscheint, waren dieselben Erscheinungen zu beobachten.

Es wurden Versuche angestellt, bei denen das Verhältnis der Durchmesser von Rohr und Kapillare sowohl, wie auch die Länge der letztern, variiert wurden, aber das Resultat war immer dasselbe, d. h. das Gas entzündete sich stets im engen Teil der Röhre.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde der Abstand zwischen der Funkenstrecke und dem Kapillarende der Röhre zwischen 3 und 13 Zoll variiert, doch wurde das Resultat dadurch nicht beeinflusst.

Bei allen diesen Versuchen wurde das Ende der Kapillare vor dem Füllen zugeschmolzen.

Es stellte sich heraus, dass keine Entzündung stattfindet, wenn

[1]) Diese Flamme beginnt ihre Bewegung etwa $^1/_{2700}$ Sekunde nach dem Überspringen des Funkens.

dieses Ende durch ein Stück starken Druckschlauch (mit Draht umwickelt), in welchem sich ein Stückchen Glasstab fest gegen die Mündung gepresst befand (Fig. 1, *b*), verschlossen wurde. In diesem Fall war die Explosion von einem scharfen Klatschen begleitet, als ob der Schlauch dem plötzlichen Druck für einen Augenblick nachgegeben und sich dann wieder zusammengezogen hätte. Der Schlauch erwies sich nach der Explosion als unverletzt. Bei einem Versuch, bei welchem der Glasstab sehr fest gegen die Öffnung des Rohres gepresst wurde, war die Explosion geräuschlos, und das Gas wurde in der Kapillare entzündet, ganz so wie bei den Versuchen, wo letztere zugeschmolzen war. Es geht daraus hervor, dass die neue Welle nur bei ganz starrem Röhrenende entsteht. Dies spricht sehr zugunsten der Annahme, dass das Gas durch Kompression entzündet wird.

Man könnte denken, dass, wenn eine starre Wand genügt, um spontane Entzündung hervorzurufen, dies auch in einer Röhre von konstantem Durchmesser zu erreichen wäre, wenn man sie durch eine ebene Metallplatte abschliesst. Fig. 1, *c* zeigt das Ende einer solchen Röhre. Eine genau passende Messingkappe wurde auf das Ende der Röhre gekittet und durch eine Klammer festgehalten. Diese Kappe widerstand der Explosion, aber die Photographie weist keine Andeutung einer Entzündung des Gases durch Kompression auf und gleicht in jeder Beziehung den Aufnahmen, die man mit Röhren erhält, deren Ende durch Gummipfropfen verschlossen sind.

Nun wurde die Messingkappe wieder abgenommen, ausgebohrt wie auf Fig. 1, *d* ersichtlich, und wieder auf dieselbe Röhre gesetzt. Bei diesem Versuch entstand die Welle ganz so, wie wenn die Röhre durch Ausziehen vor der Flamme in dieselbe Form gebracht worden wäre. Es folgt daraus, dass zu den notwendigen Entstehungsbedingungen der Welle ein trichterförmiges, starres Ende gehört. Die Welle ist analog der Springflut in einem trichterförmigen Ästuarium.

Die Entfernung des Röhrenendes von der Funkenstrecke ist ebenfalls von Bedeutung, sie muss kleiner sein als die zur Entstehung der Detonationswelle erforderliche.

Ich habe auf Grund der Aufnahmen die Geschwindigkeit berechnet, mit welcher eine Welle den Weg von ihrem Entstehungsort bis an das Ende der Röhre zurücklegen müsste, um letzteres im Augenblicke der Entzündung des Gases zu erreichen.

Die Zeit, welche nach dem Überschlagen des Funkens verstreicht, bis sich das Gas an einer mehrere Zoll von der Funkenstrecke entfernten Stelle spontan entzündet, lässt sich, wenn die Rotationsgeschwindig-

keit des Films bekannt ist, durch Messen des Vertikalabstandes des Bildes des Funkens und des ersten Auftretens der Flamme auf dem Film ermitteln. Dieser Abstand ist der Zeit proportional. Bei den hier besprochenen Versuchen bewegte sich der Film mit der konstanten Geschwindigkeit von 19·84 m pro Sekunde, so dass einem Vertikalabstand von 1 cm ungefähr $^1/_{2000}$ Sekunde entspricht.

Die Maasse der verwendeten Röhren wurden zwar stets notiert, aber der Abstand der Funkenstrecke vom Röhrenende lässt sich leicht aus den Photographien ermitteln, wenn man berücksichtigt, dass die Papierstreifen auf der Röhre in Abständen von 3 Zoll (7·62 cm) angebracht sind, während der Abstand ihrer Abbildungen auf dem Film genau 1 cm beträgt.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle wurde aus der Länge der Röhre und der Zeit berechnet, welche die Welle braucht, um die Röhre zu durchmessen. Ich habe die einzelnen Messungen so sorgfältig als möglich ausgeführt, aber wenn man es mit Geschwindigkeiten von Hunderten von Metern pro Sekunde und mit Wegen von wenigen Zentimetern zu tun hat, kann man von den so erhaltenen Resultaten keine genaue Übereinstimmung erwarten. Es wurden fünf der besten Aufnahmen der Explosion des Gemisches $2H_2O + O_2$ ausgewählt und aus ihnen folgende Zahlen erhalten.

Versuch Nr.	Abstand der Funkenstrecke vom Röhrenende in mm	Vertikalabstand in mm	Geschwindigkeit des Films in Metern pro Sekunden	Berechnete Geschwindigkeit der Druckwelle in Metern pro Sekunde
C 1	229	8·5	19·84	533·6
C 3	137	5·5	19·84	494·9
C 14	221	7·0	19·84	604·8
C 16	196	7·2	19·84	539·5
C 17	111	4·7	19·84	466·5
				Mittel 527·9

Es ergab sich so als Mittelwert für die Geschwindigkeit der Druckwelle 527·9 m pro Sekunde. Dieser Wert kommt demjenigen sehr nahe, welcher sich für die Geschwindigkeit einer Schallwelle in Knallgas unter denselben Bedingungen aus Laplaces Formel $v = \left(\frac{P\gamma}{\varrho}\right)^{1/2}$ ergibt. ϱ bedeutet hier die Dichte des Gasgemisches, γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Setzen wir in dieser Gleichung $P = 1$ Atm. $\left(1013300 \frac{\text{Dynen}}{\text{qcm}}\right)$, $\varrho = 0{\cdot}0005364$ und $\gamma = 1{\cdot}41$, so erhalten wir $v = 522{\cdot}1$ m pro Sekunde.

Da es schwierig ist, γ für Gemische von CS_2 mit Sauerstoff verlässlich zu bestimmen, lässt sich auf diese Mischung nicht dieselbe Prüfungsmethode anwenden. Doch sind solche Mischungen infolge des äusserst wirksamen Lichtes, das sie bei Explosionen aussenden, für das Studium der Flammenbewegungen sehr wertvoll.

Obwohl im Falle des Knallgases die berechnete Geschwindigkeit der die Entzündung hervorrufenden Welle mit der Geschwindigkeit der Schallwelle gut übereinstimmt, ist es doch schwer, zu glauben, dass die Entzündung des Gases durch eine gewöhnliche Schallwelle oder selbst eine Reihe solcher Wellen verursacht werden könnte, wenn man bedenkt, welcher Energiebetrag erforderlich ist, um das Gemisch durch die Kompressionswärme zur Entzündung zu bringen.

Für die Entzündungstemperatur des Gemisches $2H_2O + O_2$ sind von verschiedenen Beobachtern sehr verschiedene Werte erhalten worden[1]. Legen wir der Berechnung den niedrigsten davon, nämlich den von Mallard und Le Chatelier[2], gegebenen von 555° zugrunde. Der Druck, welcher erforderlich ist, um durch adiabatische Kompression das Gas auf diese Temperatur zu erwärmen, lässt sich aus der Formel $\frac{T'}{T} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\gamma-1}$ berechnen, wo T und T' die den Drucken p und p' entsprechenden Temperaturen sind, und γ wie oben das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen bedeutet.

Bei den oben beschriebenen Versuchen war $T = 286°$, $p = 1$ Atm., $\gamma = 1{\cdot}41$, und es ergibt sich, dass zur Entzündung der Mischung ein Druck von mindestens $13^1/_2$ Atm. erforderlich wäre. Welcher Natur auch die in Frage stehende Welle sein möge, sie kann durch eine Detonationswelle überholt und zerstört werden, wenn dieser genügender Spielraum gewährt ist. Dies geht aus folgendem Versuch hervor. Ein etwa vier Fuss langes Bleirohr wurde an das nicht ausgezogene Ende einer bei einem der frühern Versuche verwendeten Röhre angesetzt. Wird die Mischung am entgegengesetzten Ende der Bleiröhre durch einen Funken entzündet, so steigert die Welle der chemischen Verbrennung, welche sich anfänglich langsamer fortpflanzt, als die ihr vorausgehende physikalische Welle, stetig ihre Geschwindigkeit, bis sie das ungeheure Tempo der wahren Detonationswelle erreicht. Der Vorsprung der Kompressionswelle verringert sich rasch, sie wird schliesslich von der Detonationswelle eingeholt und verschlungen. Die Photographie

[1]) Vgl. J. W. Mellors „Chemical Statics" S. 447.

[2]) „Recherches sur la Combustion des Mélanges Explosifs", Paris 1883, S. 88.

zeigt, dass in diesem Falle die Mischung in der Kapillare nicht entzündet wird, bevor die Detonationswelle letztere erreicht.

Das vorliegende Material scheint die Ansicht zu unterstützen, dass die spontane Entzündung eines Gases unter den in dieser Abhandlung beschriebenen Bedingungen durch eine Kompressionswelle hervorgerufen wird, deren Geschwindigkeit ungefähr der einer Schallwelle entspricht.

Die hier beschriebenen Versuche wurden im Franklandschen Laboratorium der Universität Manchester ausgeführt. Ich ergreife diese Gelegenheit, Herrn Prof. Dixon meinen Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und für das Interesse auszusprechen, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Bücherschau.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie in vier Bänden. Zehnte Auflage, herausgegeben von L. Pfaundler. Zweiter Band, erste Abteilung, drittes Buch. **Die Lehre von der strahlenden Energie (Optik)** von O. Lummer. XXII + 880 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1907. Preis M. 15.—.

Gegenüber der neunten Auflage liegt hier ein im wesentlichen neues Werk vor, in welchem die geometrische Optik zugunsten der physikalischen, insbesondere der Lehre von der Emission stark zurücktritt. Bei der erheblichen Mitarbeit, welche der Verfasser an der Entwicklung der optischen Wissenschaft geleistet hat, ist selbstverständlich, dass eine vollkommen sachgemässe Darstellung entstanden ist; doch soll noch besonders betont werden, dass diese auch klar und gut zu lesen ist. So haben wir es mit einem besonders wertvollen Teile des grossen Werkes zu tun.

Dass dem Berichterstatter die Form des Titels (Lehre von der strahlenden Energie) besonders sympathisch ist, braucht er nicht erst zu versichern. Es ist immer tröstlich und erquicklich, wenn man Jahrzehnte alte Wünsche in Erfüllung gehen sieht.

Der Verlagshandlung gebührt noch eine ausdrückliche Anerkennung für die mässige Preisbemessung bei der bekannten vorzüglichen Ausstattung. *W. O.*

Radioaktive Umwandlungen von E. Rutherford. Übersetzt von M. Levin. (Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 21.) VII + 285 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1907. Preis M. 8.—.

Der Inhalt des vorliegenden, höchst anziehenden Buches wird von einer Reihe von Vorlesungen gebildet, die der berühmte Verfasser an der Yale-Universität von New-Haven auf Grund der dort bestehenden Silliman-Stiftung gehalten hat. Diese Silliman-Vorlesungen sind dazu bestimmt, die Gegenwart und Vorsehung, die Weisheit und Güte Gottes zu erweisen, wie diese sich in der Welt der Natur und der Moral darstellen. „Es war die Ansicht des Testators, dass eine geordnete Darstellung der Tatsachen der Natur oder Geschichte besser dem Zwecke der Stiftung entspricht, als alle Bemühungen, die Bestandteile der Heilslehre oder des Glaubens hervorzuheben; er hat daher Sorge getragen, dass Vorlesungen über dogmatische oder polemische Theologie aus dem Bereiche dieser Stiftung ausgeschlossen sind, und dass die Gegenstände vorzugsweise aus der Naturwissenschaft und Geschichte gewählt werden sollen, wobei Astronomie, Chemie, Geologie und Anatomie zu bevorzugen sind.“

Über den Inhalt dieser Vorlesungen brauchen die Leser der Zeitschrift kaum unterrichtet zu werden. Handelt es sich doch um diejenigen Arbeiten, durch welche der Verfasser sich in kürzester Frist mit Recht berühmt gemacht hat, und

deren Verzweigungen jetzt das ganze Gebäude der chemischen Wissenschaft umschlingen und teilweise sogar es zu zersetzen begonnen haben. Das Inhaltsverzeichnis weist elf Kapitel auf, deren Gegenstände sind: Historische Einleitung. Die radioaktiven Umwandlungen des Thoriums. Die Radiumemanation. Die Umwandlungen des aktiven Niederschlags des Radiums. Ursprung und Lebensdauer des Radiums. Die Umwandlungsprodukte des Uraniums und Aktiniums und der Zusammenhang zwischen den Radioelementen. Die Entstehung von Helium aus Radium und die Umwandlung der Materie. Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre. Die Eigenschaften der α-Strahlen. Radioaktive Prozesse im Lichte physikalischer Anschauungen.

Dem Original gegenüber enthält die vorliegende Übersetzung einige Zusätze, sowohl des Verfassers wie des Übersetzers. Sprachlich liest sich das Buch sehr gut, und sachliche Beanstandungen sind nicht zu erheben. *W. O.*

Leçons de physique générale par J. Chappuis et A. Berget. 2e édition. entièrement refondue Tome I, Instruments de mesure. Pesanteur. Elasticité. Statique des liquides et des gaz. Chaleur. 669 S. Paris, Gauthier-Villars 1907.

Dieses Lehrbuch ist bestimmt, den Umfang und die Art der physikalischen Kenntnisse zu vermitteln, welche für das Lizenziat in allgemeiner Physik an der Pariser Universität erfordert werden. Daher hat es eine ziemlich spezielle Form angenommen, die sich dem an der Sorbonne erteilten Unterricht eng anschliesst und daher weniger Rücksicht auf die freie Entwicklung der Wissenschaft nimmt, die ja in unsern Tagen besonders stürmisch geworden ist. Die Folge ist natürlich, dass der genau bekannte Stoff mit der bekannten Klarheit und Sorgfalt der bessern französischen Lehrbücher sich vorgetragen findet, dass aber der anregende Hauch frischen Lebens sich einigermassen vermissen lässt, der gegenwärtig alle Wissenschaften durchweht. Besonders eingehend und aus eindringender Sachkunde heraus sind Instrumente und Methoden exakter Messung behandelt worden. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung.

In der Arbeit: „Die gemeinsame kritische Kurve der Lösungen in Pentan", Centnerszwer u. Kalnin, Diese Zeitschr. **60**, sind folgende Versehen zu berichtigen:

Seite 448, Zeile 3 von unten muss es heissen: $K_1 = \frac{(\pi - \pi_0 M}{x}$ statt $K_1 = \frac{(\vartheta - \vartheta_0) M}{x}$.

„ 449, „ 1 „ oben „ „ „ $K_2 = \frac{(\vartheta - \vartheta_0) M}{x}$ statt $K_2 = \frac{(\pi - \pi_0) M}{x}$.

In der Arbeit: „Zur Thermodynamik der Normalelemente", Cohen, Chattaway u. Tombrock, Diese Zeitschr. **60**, sind folgende Versehen zu berichtigen:

Seite 726, Zeile 6 von unten muss es heissen: 0·00737 V statt 0·01475 V.
„ „ „ 5 „ „ „ „ „ 0·00898 V. statt 0·01796 V.
„ 727, „ 3 „ oben „ „ „ (1·0801 + 0·00898) statt (1·0801 + 0·01796).

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen.

1. (Vorläufige) Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität Jena.

Von

Robert Marc.

(Mit 2 Figuren im Text.)

A. Noyes und Whitney[1]) haben wohl zuerst die Vermutung ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit der Auflösung von Stoffen bedingt ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Teile von dem sich auflösenden Kristall weg in die umgebende verdünntere Lösung. Unmittelbar an der Oberfläche ist die Lösung als gesättigt zu betrachten, und es ist die Diffusionsgeschwindigkeit mithin die Auflösungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick dem Konzentrationsgefälle proportional, also der Differenz zwischen der gesättigten und der im betreffenden Augenblick vorhandenen Lösung $\frac{dx}{dt} = K(C - c)$ und ausserdem der Oberfläche proportional. Von E. Brunner[2]) ist diese Theorie an einer Reihe von Stoffen bestätigt worden und ausserdem die Ansicht geäussert, dass auch die Geschwindigkeit der übrigen heterogenen Reaktionen vorwiegend durch Diffusionsgeschwindigkeit bedingt sei. Auch hat er diese Ansicht durch einige Versuche über die Abscheidung durch Elektrolyse zu erhärten gesucht. Die gleiche Ansicht wird von Nernst[3]) und andern Autoren vertreten.

Die Kristallisation würde nach der reinen Diffusionstheorie nur einen speziellen Fall solcher heterogener Reaktionen darstellen und müsste also nach einer Formel verlaufen, die der obigen entspricht, in der aber die Differenz $C - c$ das Gefälle zwischen der zurzeit vorhandenen und der gesättigten Lösung bedeutet, in der also C die veränderliche, c die unveränderliche sind. Es müsste also der Verlauf der Formel $\frac{dx}{dt} = OK(C - c)$ entsprechen, wo O die Oberfläche bedeutet. Die

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 689 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904); **51**, 494 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **47**, 52 (1904).

Erfüllung dieser Formel allein würde aber die Theorie noch nicht bestätigen, da ja auch eine Reaktion erster Ordnung nach der gleichen Formel verlaufen würde. Es ist noch nötig, dass eine Erhöhung der Diffusion durch Beschleunigung der Rührung den Wert von $\frac{dx}{dt}$ ständig erhöht.

Versuche in dieser Richtung sind von Meyer Wildermann[1]), Richards und Archibald[2]) und in neuester Zeit von Andrejew[3]) ausgeführt. Alle diese Versuche scheinen die Theorie Nernsts zu bestätigen, nur Richards und Archibald finden merkwürdigerweise, dass die Geschwindigkeit nicht der Oberfläche des wachsenden Kristalls, sondern dessen Volumen proportional sei. Da diese Autoren ihre Messungen mittels Mikroskop auf einem Objektträger vornahmen, so ist auch an eine intensive Rührung nicht zu denken. Die Ausführungen Wildermanns sind im wesentlichen theoretischer Natur, Messungen sind nur an einem Stoff, dem Eise, ausgeführt. Von Andrejew liegt bisher nur eine kurze vorläufige Notiz vor, aus der seine Arbeitsmethode, zumal die angewandte Rührung nicht ersichtlich ist. So ist zunächst noch eine wirkliche Bestätigung der reinen Diffusionstheorie für die Kristallisation nicht erfolgt. Mag sie aber immerhin für die von den obgenannten Autoren benutzten Stoffe und Versuchsbedingungen gelten, so erschien mir noch keineswegs ausgeschlossen, dass durch eine Steigerung der Intensität und Geschwindigkeit der Rührung, durch Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Anwendung tiefer Temperaturen und durch glückliche Wahl der Stoffe sich die Kristallisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Diffusion würde messen lassen. Gestützt wurde diese Vermutung durch die Beobachtungen von Tammann[4]) an unterkühlten Schmelzen.

Bei solchen Schmelzen, die als einheitlicher Stoff kristallisieren, wie z. B. dem Schwefel oder dem Benzophenon, spielt ja die stoffliche Diffusion keinerlei Rolle, sondern lediglich die Wärmediffusion. Trotzdem fand Tammann, dass bei tiefen Temperaturen die Kristallisationsgeschwindigkeit solcher Stoffe nahezu $= 0$ werden kann.

Wenn also der Vorgang an der Berührungsfläche Kristall—Schmelze mit messbar, ja sogar unter Umständen unendlich kleiner Geschwindigkeit sich vollziehen kann, so ist keinerlei Grund einzusehen, warum an der Berührungsfläche Kristall—Lösung der Vorgang unendlich rasch

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 342 (1899).
[2]) Amer. Chem Journ **26**, 61 (1901).
[3]) Zeitschr. f. Kristallogr. **43**, 39.
[4]) Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903) S. 133.

verlaufen soll, wenn auch ein graduell grosser Unterschied in der Geschwindigkeit gern zugegeben werden mag.

Tatsächlich hat sich nun bis jetzt ein Stoff, das Kaliumsulfat, finden lassen, an dem sich unter experimentell ganz leicht darstellbaren Bedingungen die wahre Kristallisationsgeschwindigkeit hat messen lassen, und es unterliegt keinem Zweifel, dass auch eine sehr grosse Reihe anderer Stoffe unter diesen Bedingungen sich bequem werden untersuchen lassen.

Der wesentlichste Unterschied zwischen meiner Untersuchungsmethode und der anderer Autoren besteht darin, dass ich bedeutend grössere Oberflächen und wirksamere Rührung anwendete.

Ich ging hierbei von folgender Überlegung aus: schichtet man zwei Flüssigkeiten übereinander, z. B. konzentrierte Schwefelsäure und Wasser, und rührt nur die obere, so wird die Flüssigkeit ziemlich lange Zeit brauchen, um homogen zu werden. Lässt man dagegen den Rührer gleichzeitig in beiden Flüssigkeiten mit grosser Geschwindigkeit laufen, so erfolgt die Durchmischung viel rascher, obgleich die Relativbewegung der Flüssigkeiten gegeneinander im ersten Falle scheinbar grösser ist. Der Grund ist leicht einzusehen: die intensive Rührung übt nicht nur eine bewegende, sondern auch eine zerteilende, zerstäubende Wirkung auf die gerührte Flüssigkeit aus. Noch rascher wird man daher zu einer homogenen Lösung gelangen, wenn man die eine Flüssigkeit in Form sehr feiner Tröpfchen, z. B. mittels Zerstäubers in die andere stark bewegte Flüssigkeit bringt. Auf dem ersten Prinzip, Bewegung einer Flüssigkeitsschicht gegen eine ruhende, beruht die von frühern Autoren angewandte Methode. In einem Gefäss mit der übersättigten Lauge befindet sich ein Kristall, der infolge Kristallisation mit einer verdünntern Schicht umgeben ist, und durch Rühren der übersättigten Lauge wird die Konzentrationsdifferenz ausgeglichen.

Meine Methode entspricht dem letztern Prinzip. In der stark gerührten Lauge wirbeln kleine Kriställchen in wildem Tempo umher. Jedes dieser Kriställchen mit seinem verdünnten Hof ist durchaus vergleichbar einem durch Zerstäuber eingeblasenen Flüssigkeitströpfchen von anderer Dichte, und es ist daher leicht verständlich, dass sich auf diese Weise ein wesentlich rascherer Konzentrationsausgleich erzielen lässt.

Die Versuchsmethode.

Obgleich die Methode äusserst einfach ist, so hat es doch vieler vergeblicher Versuche bedurft, ehe sie in allen Einzelheiten so weit ausgearbeitet war, um den gestellten Ansprüchen zu genügen. Es ist zwecklos, die Fehlversuche zu schildern, und es sei nur erwähnt, dass

über 150 Versuche ausgeführt wurden, ehe es gelang, die Methode hinreichend exakt und die Resultate gut reproduzierbar zu gestalten.

Die wichtigsten Versuche wurden bei 0° in einem Eiswasserbade ausgeführt:

Reines Kaliumsulfat (von Kahlbaum) wird einmal umkristallisiert und durch Abwägen und Auflösen in Wasser jedesmal 10 Liter einer Lösung dargestellt, die für Zimmertemperatur ungesättigt, für 0° übersättigt ist. Eine solche Lösung enthält ca. 82—84 g im Liter und ist bei Abwesenheit von Keimen auch bei 0° unbegrenzt lange haltbar.

Die Wahl fiel auf Kaliumsulfat, weil dieses ohne Kristallwasser kristallisiert, einen ausgesprochenen Temperaturkoeffizienten besitzt, leicht rein zu erhalten, leicht zu unterkühlen und leicht zu analysieren ist. Von der Lösung wurden ca. 600 ccm in einen Kolben gebracht und in einer Kältemischung rasch auf ca. —1° abgekühlt, dann über ein 10 cm hohes Wattefilter abgesaugt und 550 ccm in ein hohes, ein Liter fassendes Becherglas gebracht, welches in einem sehr geräumigen Bade von schmelzendem Eis so befestigt war, dass das Eis bis dicht an den Rand reichte. In diesem Gefäss lief ein Rührer, dem durch einen Motor, Übersetzungsräder und eingeschaltete Widerstände alle möglichen Geschwindigkeiten zwischen 100 und 3000 Umdrehungen in der Minute erteilt werden konnten. Der Rührer endigte ganz dicht über dem Boden des Gefässes und nahm dem Umfang nach ca. die Hälfte desselben ein. Um zu verhindern, dass Schmierfett von dem obern an den untern Teil des Rührers gelangte, trug er in halber Höhe eine breite Korkscheibe.

Die Lösung wurde nun so lange gerührt, bis die Temperaturänderung im Abstand von 10 Minuten weniger als $^5/_{100}$° betrug. Inzwischen waren die Keime, an denen die Ausscheidung erfolgt, und deren Darstellung weiter unten beschrieben wird, in einem Reagensglas in Eis gehalten worden. In einem gegebenen Moment werden diese Keime rasch zu der gerührten Flüssigkeit gegeben; nach einer halben Minute erfolgt die erste Messung und dann in Abständen von anfänglich 1—1½ Minuten später in grössern Abständen die weitern Messungen.

Die Messungen selbst wurden folgendermassen ausgeführt: An einer 5 ccm-Pipette befindet sich ein Röhrchen mit Wattebausch, die Pipette ist an ein Vakuum angeschlossen. Mittels dieser Pipette wird die Flüssigkeit in gewogene Schälchen pipettiert, abgedampft, der Rückstand bei 200° getrocknet und gewogen. Es machte anfänglich Schwierigkeiten, die Pipettierung genügend rasch zu gestalten, da sich die Watteröhrchen verstopften. Es erwies sich als sehr wichtig, die Röhrchen vollständig und nicht zu locker mit der Watte zu füllen und noch einen

kleinen Teil der letztern herausragen zu lassen. Mit solchen Röhrchen liess sich die Pipette in 3—4 Sekunden füllen. Für genauere Versuche genügte das Abmessen der Flüssigkeit bei den sehr geringen Konzentrationsdifferenzen, auf die es bereits nach der zweiten und dritten Minute ankommt, nicht mehr, und es wurde daher in den letzten definitiven Versuchen die Flüssigkeit gewogen. Zu diesem Zweck dienten kleine, 10 ccm fassende Erlenmeyerkölbchen mit gut eingeschliffenem Stöpsel. Die Flüssigkeit wird in diese Kölbchen pipettiert, dieselben sofort verschlossen in den Wägekasten gestellt und nach einer Stunde gewogen. Die Wägung wird nach 12—24 Stunden wiederholt, und solche Messungen, deren Gewicht sich in dieser Zeit um mehr als 0·5 mg geändert, verworfen. Dann wird die Flüssigkeit aus den Fläschchen sorgfältig in die Schälchen gespült, eingedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen.

Die Keime.

Die Keime, an denen die Kristallisation ausgeführt wurde, wurden wie folgt dargestellt: Aus umkristallisiertem Kaliumsulfat wird eine etwa für 30° gesättigte Lösung hergestellt und bei 0° und unter heftigem Umrühren (1000 Umdrehungen) im gleichen Gefäss wie später die Messungen, kristallisiert. Hierbei erhält man ein feinkörniges Kristallpulver von sehr gleichmässiger Korngrösse, welches abgesaugt, zuerst im Exsikkator, dann bei 200° getrocknet wird und, falls es hierbei zusammenbackt, durch ganz leichten Druck zerrieben und gut durchgemischt wird. Das Pulver ist so gleichmässig, dass man sicherlich die Oberfläche der Menge proportional setzen kann. Die Menge der zur Verwendung kommenden Keime wurde im allgemeinen so gross gewählt, dass die während der Reaktion sich ausscheidende Menge höchstens 20—30 % der bereits vorhandenen ausmacht. Da die Oberflächen von Kristallen sich angenähert wie die $^2/_3$-Potenzen der Gewichte verhalten, und es sich gezeigt hatte, dass die Geschwindigkeit der Oberfläche proportional war, so war es leicht, eine entsprechende Korrektion zu berechnen, ebenso war eine Korrektion erforderlich für die Abnahme des Flüssigkeitsvolumens durch die abpipettierten Flüssigkeitsmengen.

Die Messungen.

A. Die Endkonzentration.

Es erwies sich im Verlauf der Untersuchungen als schwierig, genau die gleiche Temperatur bei einem jeden Versuch zu reproduzieren. Die Temperaturen zwischen den einzelnen Versuchen schwankten um ca. 0·2°. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat diese Schwankung, wie es sich gezeigt hat, praktisch keinen Einfluss, wohl aber ist ein

Einfluss insofern vorhanden, als dadurch der Grad der Übersättigung, auf den es ja ankommt, für eine und dieselbe gemessene Konzentration nicht unwesentlich verschieden ist. Es war daher erforderlich, die Löslichkeit für jede Temperatur zu kennen. Zu diesem Zweck diente eine kleine Kurve, die wie folgt gefunden war: Bei der Temperatur 1·05° meines ungeeichten Thermometers hatten 5 ccm Lösung (mit meiner nach Mohr geteilten Pipette gemessen) am Schluss einer zweistündigen Kristallisation 0·3582 g Rückstand und als Mittel von drei weitern im Abstand von je 20 Minuten ausgeführten Messungen 0·3584 g. Dieser Punkt wurde in Koordinatenpapier eingetragen und die Richtung der Löslichkeitskurve aus den im Landolt-Börnstein gegebenen Werten entnommen. Es ist dies bei den kleinen Temperaturunterschieden, die in Betracht kommen, selbstverständlich zulässig.

B. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grösse der Oberfläche.

Diese Versuche sollen zunächst lediglich orientierenden Charakter haben, da die Kenntnis dieser Abhängigkeit für die Korrektionsberechnung des folgenden notwendig war. Genauere Messungen stehen bevor und sollen später wiedergegeben werden. Wie erwartet, ergab sich eine wenigstens angenäherte Proportionalität.

Die Berechnung geschah wie folgt: Die Resultate der einzelnen Messungen wurden in Koordinatenpapier (Ordinate: Übersättigungen, Abszisse: Temperaturen) eingetragen, eine Kurve hindurchgelegt und auf dieser ein bestimmtes kleines Übersättigungsintervall abgemessen und die zur Zurücklegung desselben erforderliche Zeit abgelesen. Das Produkt aus Oberfläche und Zeit ergibt eine Konstante.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Übersättigungs-intervall. mg in 100 ccm	Zeit in Sekunden	Oberfläche	Oberfläche . Zeit	Rührgeschwindigkeit. Umdrehungen pro Minute
4	400—200	285	17·2	490	1070
7	„	230	21·3	490	„
5	„	165	27·0	446	„
6	„	155	31·5	489	„
8	„	125	42·1	526	„
10	„	250	11·7	293	800
11	„	170	16·7	285	„
12	„	125	22·4	280	„
13	„	122	26·9	328	„
14	„	105	31·8	334	„

Die Übereinstimmung ist fürs erste befriedigend. Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, wie gesagt, die Zahlen nicht, auch lässt sich bei der graphischen Kurvendarstellung eine gewisse Willkür nicht vermeiden. Die beiden Reihen mit der Rührgeschwindigkeit 1070 und 800 lassen sich nicht miteinander vergleichen, da für dieselben Keime verschiedener Darstellung verwendet wurden. Die Berechnung der relativen Oberfläche geschah wie folgt: Zugesetzt wurden z. B. 15 g Keime. Bei der Übersättigung 400 hatten sich ausgeschieden 2·91 g, bei der Übersättigung 200 3·91 g, im Mittel also 3·41 g. Dadurch war die Oberfläche der ursprünglich zugesetzten im Verhältnis von $\frac{18{\cdot}41^{2/3}}{15^{2/3}}$ gewachsen, als relative Oberfläche kommt also die Zahl $\frac{15 . 18{\cdot}41^{2/3}}{15^{2/3}}$, das ist 17·2 in Rechnung.

C. Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Die Entscheidung ob die Rühr-, resp. die Diffusionsgeschwindigkeit bei meiner Anordnung sich so weit würde steigern lassen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von derselben wird, erschien von besonderer Wichtigkeit. Eine grosse Reihe von Vorversuchen hatte gezeigt, dass bei Zimmertemperatur Rührgeschwindigkeiten oberhalb 500 Umdrehungen pro Minute die Reaktionsgeschwindigkeit nicht weiter erhöhten. Es war zu erwarten, dass bei 0° diese Grenze noch tiefer zu liegen kommt, und tatsächlich ergab es sich, dass bei dieser Temperatur bereits oberhalb 300 Umdrehungen die Rührgeschwindigkeit keinen Einfluss mehr ausübt. Der Beweis ist aus den nachstehenden Tabellen und den Fig. 1 und 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	17 Serie VI			18 Serie VI			19 Serie VI		
Rührgeschwindigkeit	1070 Umdrehungen			750 Umdrehungen			595 Umdrehungen		
Keimmenge	10 gr			10 gr			10 gr		
	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.
	0	288	288	0	280	280	0	322	322
	2	203	203	$1^2/_3$	212	212	$1^1/_2$	254	254
	4	171	171	$3^2/_3$	174	174	$3^1/_2$	196	197
	6	140	141	$7^1/_6$	108	110	$6^1/_2$	128	130
	$8^1/_2$	95	97	$11^1/_6$	80	83	$9^1/_2$	94	97
	$13^1/_2$	85	87	$19^1/_6$	35	39	$14^1/_2$	68	72
	$19^1/_2$	53	57						

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr. des Versuchs	20 Serie VI			21 Serie VI			22 Serie VI		
Rührgeschwindigkeit	400 Umdrehungen			300 Umdrehungen			145 Umdrehungen		
Keimmenge	10 gr			10 gr			10 gr		
	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.
	0	302	302	0	335	335	0	348	348
	$1^2/_3$	241	241	$1^1/_2$	260	260	$5^1/_6$	303	304
	$3^1/_6$	182	183	$3^1/_2$	217	217	$9^1/_6$	278	279
	$6^1/_6$	139	140	$6^1/_2$	153	155	$14^1/_6$	250	252
	$9^1/_6$	94	97	$9^1/_2$	125	127	$29^1/_6$	207	210
	$14^1/_6$	64	68	$14^1/_2$	84	88			

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	23 Serie VI			24 Serie VI			25 Serie VI		
Rührgeschwindigkeit	1050 Umdrehungen			735 Umdrehungen			580 Umdrehungen		
Keimmenge	20 g			20 g			20 g		
	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.
	0	222	222	0	163	163	0	257	257
	$1^1/_2$	145	145	$1^1/_4$	121	121	$1^1/_2$	149	149
	3	109	109	$4^3/_4$	67	68	3	105	105
	$4^1/_2$	71	72	$7^3/_4$	53	54	$4^1/_2$	83	84
	$6^1/_2$	55	57	$12^3/_4$	40	41	$7^1/_2$	58	60
	$9^1/_2$	53	55	$17^3/_4$	31	33	$11^1/_2$	23	26
	$14^1/_2$	34	37				$17^1/_2$	5	9

Nr. des Versuchs	26 Serie VI			27 Serie VI			28 Serie VI		
Rührgeschwindigkeit	420 Umdrehungen			300 Umdrehungen			145 Umdrehungen		
Keimmenge	20 g			20 g			20 g		
	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.	Zeit in Min.	Übersättigung mg in 50 ccm unkorr.	korr.
	0	267	267	0	277	277	0	320	320
	$1^1/_2$	165	165	$1^1/_2$	183	183	2	291	291
	3	110	111	3	118	119	$4^1/_2$	253	254
	$4^1/_2$	76	77	$4^1/_2$	93	94	$7^1/_2$	210	212
	$7^1/_2$	55	57	$7^1/_2$	60	62	$11^1/_2$	192	195
				$11^1/_2$	24	27	$19^1/_2$	156	161

Die Zahlen der Tabelle 2 und 3 sind auf den Fig. 1 und 2 graphisch wiedergegeben. Die Abszissen zeigen Zeiten, die Ordinaten Übersättigung ausgedrückt in Milligrammen in 50 ccm Lösung. Die Werte der einzelnen Versuche sind so längs der Abszissenachse verschoben, dass die Übersättigungen für die Zeit 0 auf die gleiche Kurve fallen. Man sieht, dass bei der Reihe mit 10 g Keimen alle Versuche mit mehr als

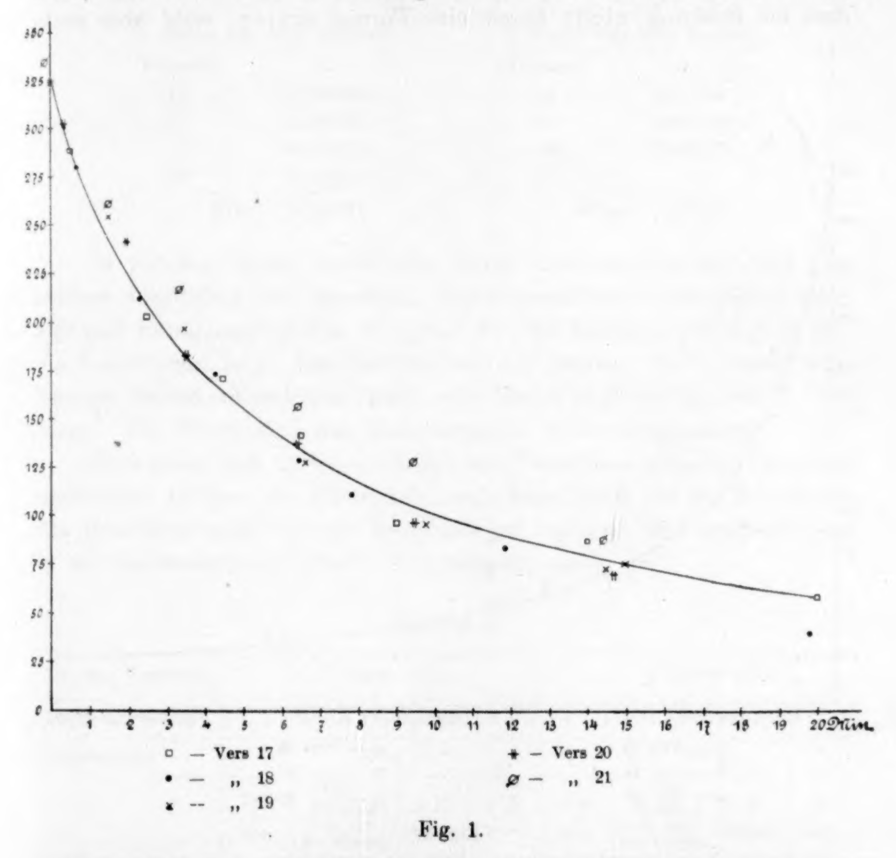


Fig. 1.

300 Umdrehungen, bei 20 g Keimen auch eben noch der Versuch mit 300 Umdrehungen, recht gut durch den gleichen Kurvenzug ausgedrückt werden. Die einzelnen Messungen liegen gut verteilt über und unter der Kurve. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet, die Berechnung folgt weiter unten. Als Übersättigung für die Zeit 0 ist nicht die vor Beginn des Versuchs herrschende Konzentration, sondern die Konzentration $^1/_2$ Minute nach dem Impfen gewählt worden. Es ist dies notwendig, da in den ersten Augenblicken die für die Verteilung der

Keime und andere Nebenumstände notwendige Zeit zu sehr ins Gewicht fällt.

D. Der Reaktionsverlauf.

Die Messungen der Tabelle 2 und 3 konnten nun auch dazu benutzt werden, um zunächst wenigstens angenähert Aufschluss über die Ordnung des Reaktionsverlaufs zu geben. Es zeigte sich wider Erwarten, dass die Reaktion nicht durch eine Formel erster, wohl aber recht

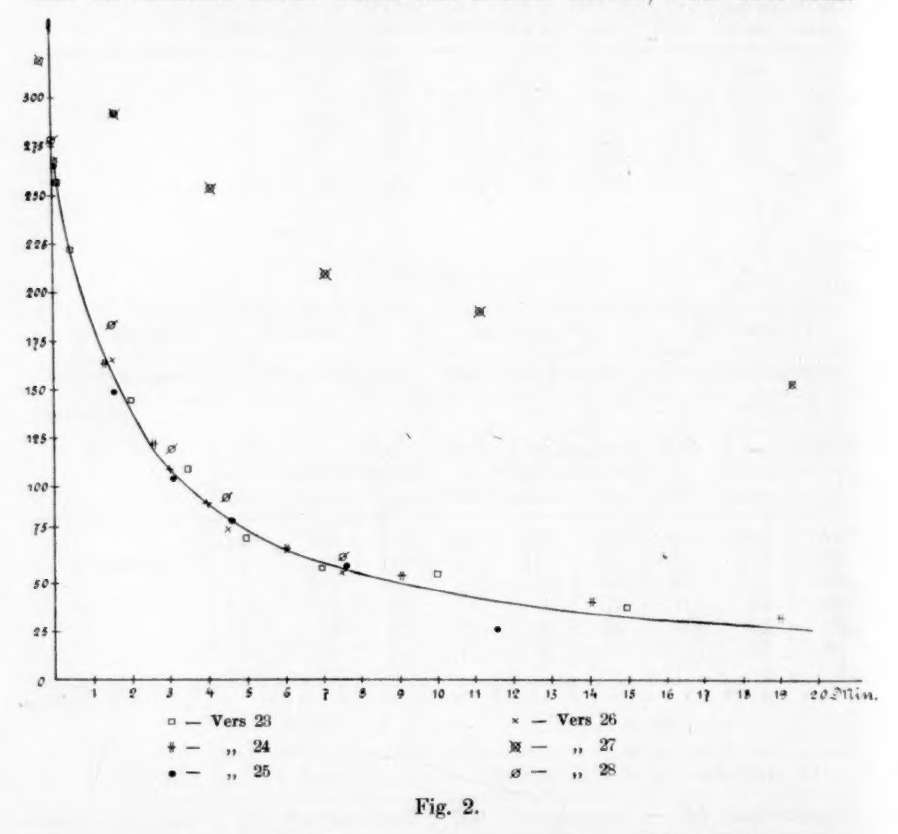


Fig. 2.

gut durch eine Formel zweiter Ordnung wiedergegeben wird. Die in Fig. 1 und 2 ausgezogenen Kurven sind nach der Formel $x = \frac{kA^2d}{1+kAd}$, also einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung berechnet und decken sich, wie man sieht, recht gut mit den Messungen. Der zur Berechnung nötige Wert von k wurde folgendermassen gefunden:

Die Einzelversuche der Tabellen 2 und 3 werden in Koordinatenpapier eingetragen, möglichst gleichmässig eine Kurve hindurchgelegt

und die zur Berechnung der Konstanten erforderlichen Werte aus der Kurve entnommen. Es ist dies notwendig, da die prozentische Abweichung der einzelnen Messungen vom Mittelwert, infolge der Fehler der Methode, zu gross ist, um eine Berechnung der Konstanten direkt aus den Messungen zu gestatten. Aus den gefundenen Konstanten wurde der Mittelwert benutzt. Es ergaben:

1. Reihe mit 10 g Keimen.

Versuch	k
17	0·000676
18	0·000707
19	0·000632
20	0·000672
Mittel	0·000672

2. Reihe mit 20 g Keimen.

Versuch	k
23	0·00169
25	0·00188
26	0·00182
Mittel	0·00180

In gleicher Weise wurde eine dritte Versuchsreihe von fünf Versuchen ausgeführt und berechnet. Bei diesen blieben Rührgeschwindigkeit und Keimmenge gleich, und zwar war die Rührgeschwindigkeit 600, die Keimmenge 10 g. Das Resultat war das gleiche, die Versuche wurden am besten ausgedrückt durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung. Die Werte sind der Raumersparnis halber weggelassen.

Es wurden nun noch eine Reihe von Versuchen mit allen Vorsichtsmassregeln (Wägen der Flüssigkeit usw.) ausgeführt, um die Konstanten des Reaktionsverlaufs direkt berechnen zu können. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4.

Nr. des Versuchs	1 Serie VIII				4 Serie VIII			
Rührgeschwindigkeit	600 Umdrehungen				700 Umdrehungen			
Keimmenge	10 g				10 g			
	Zeit in Min.	Übersättigung in mg pro 100 ccm	$2K$ unkorr.	$2K$ korr.	Zeit in Min.	Übersättigung in mg pro 100 ccm	K unkorr.	K korr.
	0	798			0	701		
	$1^1/_2$	706	218	218	$1^1/_2$	525	320	320
	3	650	(190)	(187)	3	400	358	349
	$4^1/_2$	564	231	224	$4^1/_2$	346	325	311
	6	506	241	230	$6^3/_5$	275	337	317
	$7^1/_2$	470	233	220	$8^1/_2$	232	339	316
	$11^1/_2$	382	237	220	$10^1/_2$	189	368	339
					$13^1/_2$	152	382	348
					$17^1/_2$	123	383	346
			Mittel	217			Mittel	331

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr. des Versuchs	3 Serie VIII			
Rührgeschwindigkeit	700 Umdrehungen			
Keimmenge	10 gr			
	Zeit in Min.	Übersättigung in mg pro 100 ccm	K unkorr.	K korr.
	0	713		
	$1^1/_2$	561	253	253
	3	454	267	257
	$6^1/_2$	322	263	246
	$9^1/_2$	249	275	253
	$14^1/_2$	190	266	242
				Mittel 250

Die Übereinstimmung ist eine sehr befriedigende, die Abweichungen vom Mittelwert übersteigen nirgends 6%, was je nach der Lage der Messung einem Messungsfehler von 1—3% entspricht. Da zur Wägung je 5 ccm gelangten, so ergibt dies Wägefehler von 0·1—0·3 mg.

Ein Gang in den Konstanten ist nirgends bemerkbar. Die Korrektionen der Konstanten tragen der Änderung des Volumens durch Flüssigkeitsentnahme und der Zunahme der Oberfläche durch die Kristallisation Rechnung.

Die Berechnung geschieht wie folgt: Sei x die Oberfläche der anfänglich zugesetzten Keime, ihre Menge sei a. Bis zur ersten Messung haben sich ausgeschieden b mg, bis zur zweiten c mg, bis zur dritten d mg usf. Ferner sei das Volumen der Flüssigkeit nach der ersten Messung O, nach der zweiten P, der dritten Q ccm. Es ist dann die Menge der Keime zwischen der ersten und zweiten Messung im Mittel: $a + \frac{b+c}{2}$ und ihre Oberfläche:

$$\frac{x \cdot \left(a + \frac{b+c}{2}\right)^{2/3}}{a^{2/3}}.$$

Zwischen der ersten und dritten:

$$\frac{x \cdot \left(a + \frac{b+d}{2}\right)^{2/3}}{a^{2/3}} \text{ usf.}$$

Es verhalten sich also die Oberflächen wie:

$$\left(a + \frac{b+c}{2}\right)^{2/3} : \left(a + \frac{b+d}{2}\right)^{2/3} \text{ usf.}$$

und da die Konstanten den Oberflächen proportional sind, so sind sie in diesem Verhältnis zu korrigieren.

Das Flüssigkeitsvolumen zwischen der ersten und zweiten Messung war O, zwischen der ersten und dritten $\frac{O+P}{2}$ im Mittel, zwischen der ersten und vierten $\frac{O+Q}{2}$ ccm. Es sind also die Konstanten auch noch im Verhältnis von $O:\frac{O+P}{2}$ oder $O:\frac{O+Q}{2}$ ccm zu korrigieren.

Es bleibt also die erste Konstante unkorrigiert.

Die Konstante 2 wird:

$$\frac{K.\left(a+\frac{b+c}{2}\right)^{2/3}\cdot\frac{O+P}{2}}{O.\left(a+\frac{b+d}{2}\right)^{2/3}} \quad \text{usf.}$$

Man sieht, dass die Korrekturen einen erheblichen Betrag ausmachen; um denselben zu verringern, muss man den Wert von a erhöhen ohne jedoch den von x wesentlich zu vergrössern, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu gross wird, d. h. man muss grössere Keime nehmen. Wie weit sich die Korngrösse unbeschadet der Versuchsbedingungen wird erhöhen lassen, muss erst ausprobiert werden. Die drei oben angeführten Versuche der Serie VIII sind mit Keimen verschiedener Grösse ausgeführt, wie ja bereits aus den Konstanten hervorgeht. Ausserdem ist noch bei den Versuchen 1 und 3 eine kleine Änderung insofern getroffen worden, als die Keime feucht zum Impfen benutzt wurden. Sie wurden zu diesem Zweck zuerst einer Kristallisation ausgesetzt, die überstehende Lauge wurde abgegossen, die Kristalle nebst dem Rest der Lauge in einen Messzylinder gegeben und die Laugen weiter bis auf ca. 2 cm über den Kristallen entfernt. Nun wurden die Kristalle vor dem Impfen umgeschüttelt und dann rasch zu der Versuchslösung gegeben. Es geschah dies, um dem Vorwurf zu begegnen, als könne die zweite Ordnung nur scheinbar und dadurch bedingt sein, dass die Oberfläche der trockenen Kriställchen rissig und daher grösser sei. Durch die Kristallisation würde dann die Oberfläche abnehmen. Wie man sieht, ist dies nicht der Fall, die feuchten Keime ergaben genau die gleiche Ordnung wie die trockenen.

Der Temperaturkoeffizient.

Der Temperaturkoeffizient ist vorläufig nur oberflächlich bestimmt worden, er beträgt angenähert 1·6 für 10°.

Schluss.

Es erscheint also mit Sicherheit festgestellt, dass es möglich ist, die Kristallisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit zu messen. Die Kristallisation des Kaliumsulfats erfolgt nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung. Auf eine theoretische Diskussion dieser Ergebnisse soll vorläufig verzichtet werden, bis weiteres Untersuchungsmaterial vorliegt.

Jena, den 11. Oktober 1907.

Über den aus der Elektronentheorie folgenden Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution[1]).

Von

H. Erfle.

1. Einleitung.

Die Elektronentheorie erklärt bekanntlich die Dispersion und Absorption des Lichtes durch das Mitschwingen der in den Atomen vorhandenen elektrischen Ladungen. Die Dispersion der farblos durchsichtigen Medien ist die Folge der Absorptions- oder Eigenschwingungsgebiete im ultravioletten und ultraroten Teil des Spektrums. Zur Erklärung der Erscheinungen der normalen und anormalen Dispersion wurde die einfache Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie in verschiedener Weise erweitert; speziell hat P. Drude[2]) beim weitern Ausbau seiner Elektronentheorie des Lichtes den Schluss gezogen, dass die Eigenschwingungen im Ultraviolett hervorgebracht werden durch die negativen Elektronen mit konstantem, sehr grossem Verhältnis von Ladung zur Masse $e/m = 1{\cdot}5 . 10^7$, dass dagegen die ultraroten Eigenschwingungen der positiv geladenen Molekülmasse oder Atomen, bzw. Atomgruppen mit positiver Ladung zuzuschreiben sind. Diesen Wert $e/m = 1{\cdot}5 . 10^7$ berechnete P. Drude aus der Dispersion des Wasserstoffgases unter der Annahme, dass dasselbe nur eine ultraviolette Eigenschwingung besitzt, und dass zwei negative Elektronen pro Wasserstoffmolekül vorhanden sind; umgekehrt ist auch diese Elektronenzahl pro Molekül berechenbar, wenn e/m bekannt ist. Der von P. Drude be-

[1]) Aus meiner Inauguraldissertation: „Optische Eigenschaften und Elektronentheorie", habe ich diesen Auszug für diese Zeitschr. bearbeitet unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf Konstitutionsfragen mit Weglassung der rein physikalischen Folgerungen aus der Elektronentheorie.

[2]) Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, Ann. d. Phys. **14**, I. Teil S. 677—725; II. Teil S. 936—961 (1904), auszugsweise in der Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie usw., Bd. 3, (1905), Heft 1.

rechnete Wert $e/m = 1{\cdot}5 \,.\, 10^7$ stimmt überein mit den für e/m aus Versuchen an Kathoden- und β-Strahlen und aus dem Zeemanphänomen bestimmten Zahlen. Im allgemeinen jedoch kann, wie P. Drude gezeigt hat, aus der Dispersion einer Substanz nur ein unterer Grenzwert p für die Gesamtzahl p' schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül berechnet werden; und dieser Grenzwert wächst mit den Wellenlängen, die man zur Berechnung von p benutzt. Diese Veränderlichkeit des Grenzwertes p mit der Wellenlänge ist nach P. Drude ein Kriterium dafür, dass die untersuchte Substanz mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzt.

Für die physikalische Chemie von Interesse ist der von P. Drude erkannte Zusammenhang dieses Grenzwertes p mit der chemischen Konstitution des Moleküls. Es ist nämlich, ähnlich wie bei der Landolt-Brühlschen Molekularrefraktion möglich, für eine Verbindung $p \,.\, e/m$ additiv zusammenzusetzen aus den $p \,.\, e/m$ der einzelnen Atome, bzw. bestimmter Atomgruppen.

Die Landolt-Brühlsche[1]) Molekularrefraktion und Molekulardispersion ergibt ebenfalls Beziehungen zwischen Brechungsindex und chemischer Konstitution. Als Ausdruck für die Molekularrefraktion wird jetzt meist die Formel von H. A. Lorentz und L. Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \mathfrak{M} \tag{1}$$

oder:

$$\frac{b^2 - 1}{b^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \mathfrak{M}_\infty \text{ benutzt.} \tag{2}$$

Als Ausdruck für die Molekulardispersion dient nach J. W. Brühl:

$$\mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \tag{3}$$

Es bezeichnet hierbei n den Brechungsindex für irgend eine Wellenlänge λ, n_1 den Brechungsindex für die violette, n_2 für die rote Wasserstofflinie ($\lambda = 434{\cdot}066 \,.\, 10^{-7}$ cm, bzw. $656{\cdot}304 \,.\, 10^{-7}$ cm), b^2 die Dielektrizitätskonstante, M das Molekulargewicht der Substanz und d die Dichte für die Temperatur, bei welcher die Brechungsindizes gemessen wurden. Die Molekularrefraktion für die Wellenlänge $\lambda = \infty$, die sogenannte dispersionsfreie Molekularrefraktion[2]), ist von H. Landolt,

[1]) Diese Zeitschr. 7, 140—193 (1891).

[2]) Diese darf bekanntlich nicht aus der Cauchyschen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ extrapoliert werden.

H. Jahn, G. Möller[1]) direkt bestimmt worden, und es hat sich gezeigt, dass dieselbe in höherem Grade konstitutiv ist als die Molekularrefraktion für die Wellenlängen im sichtbaren Spektrum; insbesondere gilt für $\lambda = \infty$ auch nicht mehr der von J. W. Brühl für die Strahlen des sichtbaren Spektrums aufgestellte Satz, dass stellungsisomere Verbindungen die gleiche Molekularrefraktion haben. Der Molekularrefraktionstheorie liegt die Annahme zugrunde, dass (1) und (2) bei Änderung der Dichte der Substanz konstant bleiben. Dass $\mathfrak{M}$ tatsächlich von der Dichte abhängt, ist durch verschiedene Arbeiten von E. Ketteler, R. Weegmann, Knops u. a. gezeigt worden; doch sind (1) und (2) konstant genug, um als Ausdruck für die Molekularrefraktion[2]) verwendet zu werden; besonders J. W. Brühl hat gezeigt, dass $\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d}$ bei Dichteänderungen viel besser konstant bleibt als der empirische Ausdruck $(n-1)\,.\,\frac{M}{d}\cdot$ Die Molekularrefraktion einer Verbindung lässt sich berechnen als Summe der Molekularrefraktionen ihrer Bestandteile; hierbei tritt eine Vergrösserung der Molekularrefraktion gegenüber der Summe der Atomrefraktionen (ein sogenanntes „Refraktionsinkrement") auf bei Substanzen, in deren Molekül eine „Doppelbindung" zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder eine dreifache Bindung auftritt oder in Benzolderivaten. Überhaupt ist die Atomrefraktion insbesondere der mehrwertigen Elemente (z. B. Sauerstoff, Stickstoff) variabel je nach der Art der Bindung im Molekül.

Auch bezüglich des Drudeschen Grenzwertes p zeigen die Benzolderivate ein besonderes Verhalten, indem bei diesen durch die eigentümliche Art der Bindung im Benzolkern die relative Verschiedenheit der Eigenwellenlängen der einzelnen Elektronengattungen grösser sind. Es stellt nämlich die aus der Dispersion berechnete Grösse p die Summe derjenigen Elektronen im Molekül, welche durch ihre Beweglichkeit[3]) Einfluss auf die Dispersion haben, mit um so grösser Annäherung dar, bei je grössern Wellenlängen λ die Zahl p berechnet wird, und je geringer die Unterschiede in den Eigenwellenlängen der verschiedenen

[1]) H. Landolt u. Hans Jahn, Diese Zeitschr. **10**, 289—320 (1892). Hans Jahn u. Guido Möller, Diese Zeitschr. **13**, 385—397 (1894).

[2]) Zur Lehre von der Molekularrefraktion will ich hier noch die Herren J. H. Gladstone, J. Kanonnikoff, A. Haagen, G. Abati nennen.

[3]) Die Beweglichkeit ϑ_v eines Elektrons ist nach der Theorie dem Quadrate seiner Eigenwellenlänge proportional:

$$\vartheta_v = \frac{e^2}{m}\cdot\frac{\lambda_v^2}{\pi}.$$

Elektronengattungen sind. Da nun bei Benzolderivaten p kleiner ist als der Wert, den man durch Addition der den einzelnen Atomen in den Methanderivaten zukommenden Zahlen p erhält, so konnte dann P. Drude den oben angegebenen Schluss ziehen. Ausserdem stellte P. Drude den Satz auf: Bei den als Kationen möglichen Stoffen muss die berechnete Zahl p gleich sein der Valenz oder kleiner sein; bei den Stoffen dagegen, welche als Anionen auftreten können, hängt der berechnete Grenzwert p für die lose sitzenden Elektronen[1]) nicht mit der Valenz zusammen[2]), sondern kann, wie bei den Halogenen, wesentlich grösser sein als die Valenz[3]).

Denn bei den als Kationen möglichen Stoffen muss eine der Valenz entsprechende Anzahl Elektronen pro Atom besonders lose an dieses gebunden sein; und gerade die lose sitzenden, d. h schwingungsfähigen, negativen Elektronen bewirken ja auch die Dispersion des Lichtes. Die wechselnde Valenz von *Fe*, *Mn* usw. muss dann durch eine stufenartige Verschiedenheit der Bindungen der lose sitzenden Elektronen gedeutet werden. Die Anionen dagegen sind Stoffe, welche negative Elektronen unter Umständen von den als Kationen auftretenden Stoffen losreissen können; ihre Valenz hängt mit dieser Eigenschaft zusammen. Wieviele negative Elektronen aber in einem solchen Atom, z. B. einem Halogen, falls dasselbe nicht als Anion auftritt, eine losere Bindung an das Atom besitzen, hängt mit der aus der Elektrolyse beobachtbaren Valenz nicht zusammen; und daher hängt auch der Grenzwert p für die als Anionen möglichen Stoffe nicht mit dieser Valenz zusammen. An diese Bemerkungen anschliessend gibt Drude schliesslich eine elektrische Deutung der Abeggschen Theorie[4]) der Valenz und erhält das Resultat, dass der aus der Dispersion berechnete Grenzwert p für die Gesamtzahl schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kleiner sein muss als die Abeggsche positive Valenzzahl v[5]) (oder gleich dieser ist, wenn nur eine ultraviolette Eigenschwingung vorhanden ist).

Es war nun von Interesse, zu sehen, welches Verhalten Substanzen,

---

[1]) Solange diese Stoffe nicht als Anionen auftreten.

[2]) P. Drude, loc. cit. S. 719—723.

[3]) P. Drude, loc. cit. S. 721—723.

[4]) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 330—380 (1904).

[5]) Die Zahl v bezeichnet die Anzahl der am Atom lose haftenden negativen Elektronen. Für die als Kationen möglichen Stoffe hängt p mit der positiven Normalvalenz zusammen, für die als Anionen möglichen mit der positiven Kontravalenz.

die eine sogenannte „Doppelbindung" enthalten, zeigen, ob ausserdem die von **Drude** gefundene Additionsregel für $p.e/m$ auch gestattet, $p.e/m$ für andere Substanzen vorauszuberechnen, die **Drude** noch nicht in den Kreis seiner Rechnungen gezogen hat. Zur Entscheidung dieser Fragen habe ich aus zahlreichen Beobachtungen von Brühl, Landolt, Jahn u. a. die Grenzwerte $p.e/m$ berechnet und hieraus schliesslich neue Werte $p.e/m$ für die Atome verschiedener Elemente abgeleitet.

2. Neuberechnung von $p.e/m$ nach Beobachtungen von Landolt, Brühl u. a. Neuberechnung von $p.e/m$ für die einzelnen Atomgruppen. Einfluss einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Einfluss einer dreifachen Bindung.

Zur Berechnung von p dient nach Drude die Formel:

$$p = \frac{m}{e} \cdot 3{\cdot}26 \,.\, 10^{-4} \frac{M}{d} \, \frac{r_1 r_2}{d_{12}}, \tag{4}$$

worin:

$$\left.\begin{aligned} r &= n^2 - 1 + k\lambda^2, \qquad d_{12} = \frac{r_1 - r_2}{\dfrac{1}{\lambda_1^2} - \dfrac{1}{\lambda_2^2}}, \\ r_1 - r_2 &= n_1^2 - n_2^2 + k(\lambda_1^2 - \lambda_2^2). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

n_1 ist der Brechungsindex für die Wellenlänge λ_1, n_2 für λ_2. λ_1 und λ_2 sind zwei verschiedene in Zentimetern gemessene Wellenlängen im sichtbaren Spektrum; d ohne Index ist die Dichte der Substanz für die Temperatur, bei welcher die Brechungsindizes gemessen sind; M das Molekulargewicht.

Das Glied $k\lambda^2$ in der Definitionsgleichung (5) für r stellt den Einfluss der ultraroten Absorption auf die Dispersion dar. P. **Drude** hat[1]) eine einfache Formel zur Vorausberechnung von k (aus M, d und der Valenzsumme des Moleküls) angegeben, die unter der Annahme erhalten wurde, dass nur e i n Absorptionsgebiet im Ultrarot vorhanden ist. Für einige Substanzen gilt diese Formel für k, doch gilt sie nach P. **Drude** nicht für Gase und nicht für Alkohole[2]). Eine zweite von **Drude** angegebene Formel zur Vorausberechnung von k ist komplizierter, und es wird daher, solange nicht der Einfluss der ultraroten Absorptionen auf den Brechungsindex quantitativ besser bekannt ist, genügen, zur Berechnung von p zu setzen $k = 0$, da der Wert von k überdies im all-

---

[1]) Loc. cit. S. 689.

[2]) Wie ich in meiner Dissertation gezeigt habe, gilt die Formel:

$$k = 0{\cdot}296 \,.\, 10^8 \, d \,.\, v^2 / M^2$$

auch nicht für Benzol und α = Monobromnaphtalin.

gemeinen von geringem Einfluss auf p ist, wenn man die im blauen Ende des Spektrums beobachteten Brechungsexponenten der Berechnung zugrunde legt. Ich habe also schliesslich folgende Formel für $p.e/m$ verwendet, die aus (4) und (5) folgt, wenn man $k = 0$ setzt:

$$p \cdot \frac{e}{m} = 3{\cdot}26 . 10^{-4} \frac{M}{d} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right) \frac{(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{n_1^2 - n_2^2}. \tag{6}$$

[n_1 Brechungsindex für die Wellenlänge λ_1, n_2 für die Wellenlänge λ_2.]

Die folgende Tabelle 1 gibt die Resultate[1]) meiner Rechnungen für eine grosse Anzahl von organischen Verbindungen. Für ca. 120 Substanzen wurden von mir die Rechnungen neu ausgeführt und auch für die Mehrzahl der schon von Drude untersuchten Flüssigkeiten die Berechnung wiederholt[2]). Bezüglich der Gase verweise ich auf die von Drude gegebene Tabelle[3]). Die Einrichtung meiner Tabelle ist die folgende: In der ersten Kolumne ist ausser dem Namen der Substanz noch die chemische Formel angegeben, in den andern Kolumnen folgen der Reihe nach Molekulargewicht ($O = 16{\cdot}00$), Dichte und Valenzsumme, $p.e/m.10^{-7}$ (für $k = 0$), wie es von Drude berechnet wurde[4]), mit Angabe des zugehörigen Beobachters, dann die von mir aus den Beobachtungen berechneten Werte $p.e/m.10^{-7}$ (für $k = 0$), dann die aus meinen neuen Zahlen für die Atomgruppen (Tabelle 2) durch Addition erhaltenen $p.e/m.10^{-7}$, dann p, hierauf der Name des Beobachters. In der letzten Kolumne habe ich mitunter Werte $p.e/m.10^{-7}$ angegeben, wie ich sie aus andern Beobachtungen berechnete. Die Zahlen sind fast ausnahmslos aus den Brechungsexponenten für H_β und H_γ berechnet; die mit * bezeichneten Werte wurden erhalten aus den Brechungsexponenten für D und $F = H_\beta$. Die Zahlen für die Wellenlängen λ[5]) sind angegeben nach Landolt-Börnsteins Tabellen; die Werte für λ und $1/\lambda^2$ sind:

	H_γ	$H_\beta = F$	$Na = D$ (Mittel aus D_1 u. D_2)
λ in cm	$434{\cdot}066 . 10^{-7}$	$486{\cdot}149 . 10^{-7}$	$589{\cdot}317 . 10^{-7}$
$\frac{1}{\lambda^2}$ in cm^{-2}	$530{\cdot}748 . 10^6$	$423{\cdot}118 . 10^6$	$287{\cdot}940 . 10^6$

Differenz der $\frac{1}{\lambda^2}$: $107{\cdot}630 . 10^6$, bzw. $135{\cdot}178 . 10^6$ cm^{-2}.

1) Tabelle 1 ist ein unveränderter Abdruck aus S. 64—71 (Tabelle 14) meiner im Verlag von J. A. Barth erschienenen Dissertation.

2) Hierbei ergaben sich bei einigen Substanzen Druckfehler (oder Rechenfehler) in den Drudeschen Tabellen S. 706—709.

3) Loc. cit. S. 714. 4) Loc. cit. S. 706—709: „$p.e/m$ beobachtet ohne k“.

5) Landolt-Börnsteins Tabellen S. 617, 618 (1905).

Die Abkürzungen für die Namen der Beobachter bedeuten:

Ld. Landolt, Ld. J. Landolt und Jahn, Br. Brühl, Kt. Korten, Kn. Knops, Gl. Gladstone, Wg. Weegmann, Hg. Haagen, Nsn. Nasini und Bernheimer, Schr. Schrauf, C. Calderon, D. Damien, St. Stefan, T. Topsoë und Christiansen, P. Pulfrich, Wer. Wernicke, Mü. Mühlheims, Ma. Mascart, Me. mehrere Beobachter, J. M. Jahn und Möller, Wü. Wüllner, A. Abati, W. Walter, Mr. Martens, E. Erfle, Sch. Scheel, Ke. Ketteler, L. Lorenz.

Die hierbei in Betracht kommenden Abhandlungen sind:

H. Landolt, Pogg. Ann. **117**, S. 353—385 (1862); **122**, S. 545—563 (1864); **123**, S. 595—628 (1864). — A. Haagen, Pogg. Ann. **131**, S. 117—128 (1867). — J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200**, S. 139—231 (1880); **203**, S. 1—63 (1880) Tabellen; **235**, S. 1—106 (1886) Tabellen; Journ. f. prakt. Chem. **49**, S. 240 (1894); Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **25**, S. 2643 (1892). — Hans Jahn u. G. Möller, Diese Zeitschr. **13**, S. 385—397 (1894). — H. Landolt u. Hans Jahn, Diese Zeitschr. **10**, S. 289—320 (1892). — Gino Abati, Diese Zeitschr. **25**, S. 353—364 (1898). — B. Walter, Wied. Ann. **42**, S. 505—512 (1891). — R. Weegmann, Diese Zeitschr. **2**, S. 218—240 (1888). — F. F. Martens, Ann. d. Phys. **8**, S. 459—465 (1902). — Tabellen von Landolt-Börnstein (1894, bez. 1905). — Karl Scheel, Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft; Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**, S. 24—36 (1907).

J. W. Brühl hat für zahlreiche Stickstoffverbindungen die Dispersion gemessen (über 200 Stickstoffverbindungen; vgl. Diese Zeitschr. **16**, S. 214—219 [1895] und **22**, S. 381—391 [1897]), doch habe ich vorläufig nur für sechs stickstoffhaltige Methanderivate und drei stickstoffhaltige Benzolderivate die Grenzwerte p berechnet. Schon diese ergaben ein bemerkenswertes Resultat.

Aus den in Kolume VII, Tabelle 1 unter „$p.e/m.10^{-7}$ beob." angegebenen Zahlen habe ich, ähnlich wie es Brühl[1]) für die Atomrefraktion und Atomdispersion getan hat, die den einzelnen Atomen zukommenden Werte für p abgeleitet, zunächst mit Ausschluss von Benzolderivaten und Substanzen mit einer sogenannten „Doppelbindung", mit zwei Doppelbindungen, mit einer „Acetylenbindung".

⊢ soll Doppelbindung bedeuten, ⊨ Acetylenbindung.

Substanzen mit Doppelbindungen oder mit Acetylenbindungen ergaben kleinere Werte $p.e/m.10^{-7}$ beob. als die Summe der $p.e/m.10^{-7}$ für die einzelnen Atome. Der Einfluss einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen lässt sich also durch eine negative Konstante darstellen, ebenso der von zwei solchen Doppelbindungen, von einer dreifachen Bindung zwischen zwei C-Atomen, von zwei dreifachen Bin-

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 140—193 (1891).

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	d	$p.e/m.10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ beobachtet, $k=0$ gesetzt	$p.e/m.10^{-7}$ berechnet aus Tab. 2	p für $e/m=1{\cdot}5.10^7$	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ nach andern Beobachtern ($k=0$)
Methylalkohol, CH_3OH	32·0	0·7953	10	10·8	Ld.	10·22	11·36	6·8	Ld.	—
Äthylalkohol, C_2H_5OH	46·1	0·8000	16	16·2	Me.	16·91	17·01	11·3	Ld.	—
Propylalkohol, norm., C_3H_7OH	60·1	0·8044	22	22·7	Br.	22·36	22·66	14·9	Br.	—
Isopropylalkohol, C_3H_7OH	60·1	0·7887	22	22·7	Br.	22·34	22·66	14·9	Br.	23·08 Ld.
Butylalkohol, norm., C_4H_9OH	74·1	0·8099	28	29·2	Br.	28·82	28·31	19·2	Br.	—
Isobutylalkohol, C_4H_9OH	74·1	0·8062	28	29·2	Br.	27·9	28·31	18·6	Ld.	—
Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88·1	0·8123	34	32·6	Ld.	32·84	33·96	21·9	Ld.	34·15 Br.
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3C.OH$	74·1	0·7864	28	—	—	28·17	28·31	18·8	Br.	—
Methylhexylcarbinol, $CH_3CHOHC_6H_{13}$	130·2	0·8193	52	—	—	50·6	50·91	33·7	Br.	—
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$	92·1	1·2590	26	28·4	Ld.	28·23	27·68	18·8	Ld.	—
Äthylenalkohol, $CH_2OH.CH_2OH$	62·1	1·1072	18	—	—	18·67	19·52	12·4	Ld.	—
Ameisensäure, $H.COOH$	46·0	1·2188	10	9·8	Ld.	9·78	10·17	6·5	Ld.	—
Essigsäure, $CH_3.COOH$	60·0	1·0495	16	15·9	Ld.	15·98	15·82	10·6	Ld.	—
Propionsäure, $C_2H_5.COOH$	74·1	0·9946	22	21·9	Ld.	21·62	21·47	14·4	Ld.	—
Buttersäure, norm., $C_3H_7.COOH$	88·1	0·9594	28	27·0	Ld.	26·91	27·12	17·9	Ld.	26·46 Br.
Isobuttersäure, $C_3H_7.COOH$	88·1	0·9490	28	—	—	28·63	27·12	19·1	Br.	—
Isovaleriansäure, $C_4H_9.COOH$	102·1	0·9298	34	31·2	Ld.	32·13	32·77	21·4	Ld.	—
Isocapronsäure, $C_5H_{11}.COOH$	116·1	0·9237	40	—	—	38·1	38·42	25·4	Ld.	—
Önanthsäure, $C_6H_{13}.COOH$	130·1	0·9160	46	—	—	42·72	44·07	28·5	Ld.	—
Milchsäure, $CH_3.CHOHCOOH$	90·1	1·2403	24	—	—	23·67	23·98	15·8	Ld.	—
Essigsäureanhydrid, $O(CO.CH_3)_2$	102·1	1·0816	28	—	—	26·71	26·95	17·8	Ld.	—
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	74·1	0·9064	22	22·0	Ld.	21·74	22·49	14·5	Ld.	—
Methylacetat, CH_3COOCH_3	74·1	0·9039	22	22·7	Ld.	22·43	22·49	14·9	Ld.	—
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	88·1	0·9007	28	28·2	Ld.	28·24	28·14	18·8	Ld.	—
Methylbutyrat, $C_3H_7COOCH_3$	102·1	0·8962	34	33·6	Ld.	33·56	33·79	22·4	Ld.	—
Propylacetat, $CH_3COOC_3H_7$	102·1	0·8856	34	—	—	34·23	33·79	22·8	Br.	—
Isoamylformiat, $HCOOC_5H_{11}$	116·1	0·875	40	—	—	39·56	39·44	26·4	Ld.	37·17 Ld.

Äthylbutyrat, $C_3H_7COOC_2H_5$	116·1	0·8892	40	39·7	Ld.	39·49	39·44	26·3	Ld.	—
Methylvalerat, $C_4H_9COOCH_3$	116·1	0·8795	40	38·8	Ld.	38·36	39·44	25·6	Ld.	—
Äthylvalerat, $C_4H_9COOC_2H_5$	130·1	0 8661	46	44·6	Ld.	44·68	45·09	29·8	Ld.	—
Amylvalerat, $C_4H_9COOC_5H_{11}$	172·2	0·8568	64	—	—	62·03	62·04	41·3	Ld.	—
Äthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$	118·1	0·9762	36	—	—	38·00	37·32	25·3	Br.	—
Äthyloxalat, $COOC_2H_5 . COOC_2H_5$	146·1	1·0793	42	—	—	40·41	41·78	26·9	Br.	—
Acetessigester, $CH_3 . COCH_2 . COOC_2H_5$	130·1	1·0256	40	—	—	35·91	38·25	23·9	Br.	—
Essigsaures Äthylen, $(CH_2OCOCH_3)_2$	146·1	1·1561	42	—	—	38·40	41·78	25·6	Ld.	—
Triäthylcitrat, $C_{12}H_{20}O_7$	276·2	1·1369	82	—	—	76·33	80·53	50·9	Br.	—
Chloressigester, $ClH_2C . COOC_2H_5$	122·5	1·1585	28	—	—	34·05	32·79	22·7	Br.	—
Dichloressigester, $Cl_2HC . COOC_2H_5$	157·0	1·2821	28	—	—	38·63	37·44	25·7	Br.	—
Drichloressigester, $Cl_3C . COOC_2H_5$	191·4	1·3826	28	—	—	42·20	42·09	28·1	Br.	—
Äthyl-α-chlorpropionat, $C_2H_4Cl . CO_2C_2H_5$	136·5	1·0869	34	—	—	37·91	38·44	25·3	Br.	—
Äthyldichlorpropionat, $C_2H_3Cl_2 . CO_2C_2H_5$	171·0	1·2461	34	—	—	43·70	43·09	29·1	Br.	—
Äthylchlorbutyrat, $C_3H_6Cl . CO_2C_2H_5$	150·6	1·0517	40	—	—	43·62	44·09	29·1	Br.	—
Aceton, CH_3COCH_3	58·1	0·792	20	18·3	Kt.	18·18	18·96	12·1	Ld.	—
Methylhexylketon, $CH_3 . CO . C_6H_{13}$	128·2	0·8185	50	—	—	46·64	47·21	31·1	Br.	—
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	72	0·827	26	24·6	Kt.	—	24·61	16·4	—	—
Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$	74·1	0·7157	28	27·3	Ld.	27·30	27·91	18·2	Ld.	—
Propyläthyläther, $C_3H_7 . O . C_2H_5$	88·1	0·7386	34	—	—	32·94	33·56	21·9	Br.	—
Methylal, $H_2C(OCH_3)_2$	76·1	0·8604	24	—	—	25·47	24·37	17·0	Br.	—
Acetal, $CH_3 . H . C(OC_2H_5)_2$	118·1	0·8314	42	41·4	Br.	41·61	41·32	27·7	Br.	—
Acetaldehyd, $CH_3 . COH$	44·0	0·7799	14	13·1	Ld.	13·21	13·31	8·8	Ld.	—
Propylaldehyd, $C_2H_5 . COH$	58·1	0·8066	20	—	—	18·76	18·96	12·5	Br.	—
Butylaldehyd, norm., $C_3H_7 . COH$	72·1	0·817	26	—	—	25·04	24·61	16·7	Br.	—
Isobutylaldehyd, $C_3H_7 . COH$	72·1	0·7938	26	—	—	23·50	24·61	15·7	Br.	—
Isoamylaldehyd (Valeral), $C_4H_9 . COH$	86·1	0·799	32	—	—	30·63	30·26	20·4	Ld.	30·93 Ld
Önanthaldehyd (Önanthol), $C_7H_{14}O$	114·1	0·8495	44	—	—	43·5	41·56	29·0	Br.	—
Paraldehyd, $(O . CH . CH_3)_3$	132·1	0·9943	42	—	—	45·8	40·23	30·5	Br.	—
Chloral, $CCl_3 . COH$	147·4	1·5121	14	27·9	Br.	27·85	27·26	18·6	Br.	—
Butylchloral, $C_3H_4Cl_3 . COH$	175·4	1·3956	26	—	—	40·02	38·56	26·7	Br.	—
Acetylchlorid, $CH_3 . COCl$	78·5	1·1051	14	—	—	17·64	17·96	11·8	Br.	—
Propionylchlorid, $C_2H_5 . COCl$	92·5	1·0646	20	—	—	22·55	23·61	15·0	Br.	—
Butyrylchlorid, norm., $C_3H_7 . COCl$	106·5	1·0277	26	—	—	28·27	29·26	18·8	Br.	—
Isobutyrylchlorid, $C_3H_7 . COCl$	106·5	1·0174	26	—	—	27·27	29·26	18·2	Br.	—
Isovalerylchlorid, $C_4H_9 . COCl$	120·5	0·9887	32	—	—	33·83	34·91	22·5	Br.	—
Chloroform, $CHCl_3$	119·4	1·493	8	23·6	Gl.	22·87	22·80	15·2	Hg.	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p.e/m.10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ beobachtet, $k=0$ gesetzt	$p.e/m.10^{-7}$ berechnet aus Tab. 2	p für $e/m=1{\cdot}5.10^7$	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ nach andern Beobachtern ($k=0$)
Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4	154	1·591	8	29·1	Hg.	—	27·45	19·4	—	—
Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	98·9	1·2521	14	21·9	Br.	23·36	23·80	15·6	Br.	24·11 Wg.
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	98·9	1·1743	14	23·4	Br.	24·69	23·80	16·5	Br.	23·85 Wg.
Propylchlorid, norm., C_3H_7Cl	78·5	0·8898	20	24·7	Br.	24·72	24·80	16·5	Br,	—
Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106·6	0·872	32	—	—	36·6	36·10	24·4	J. M.	—
Amylchlorid, tertiär, $C_5H_{11}Cl$	106·6	0·870	32	—	—	35·58	36·10	23·7	J. M.	—
Bromoform, $CHBr_3$	252·9	2·891	8	21·8	Gl.	21·83	21·83	14·5	Gl.	—
Äthylbromid, C_2H_5Br	109·0	1·460	14	—	—	18·33	18·82	12·2	Hg.	18·56 Wg.
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	188·0	2·1768	14	—	—	23·32	23·14	15·5	Wg.	—
Äthylidenbromid, $C_2H_4Br_2$	188·0	2·0554	14	—	—	23·53	23·14	15·7	Wg.	—
Propylbromid, C_3H_7Br	123·0	1·3529	20	23·9	Br.	23·12	24·47	15·4	Br.	—
Isopropylbromid, C_3H_7Br	123·0	1·3097	20	—	—	23·61	24·47	15·7	Br.	—
Amylbromid, $C_5H_{11}Br$	151·1	1·2214	32	—	—	35·04	35·77	23·4	J. M.	30·2 Hg.
Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4$	345·9	2·9672	14	—	—	33·11	31·78	22·1	Wg.	—
Acetylidentetrabromid, $C_2H_2Br_4$	345·9	2·8748	14	—	—	32·44	31·78	21·6	Wg.	—
Vinyltribromid, $C_2H_3Br_3$	266·9	2·5790	14	—	—	28·55	27·46	19·0	Wg.	—
Amylenbromid, $C_5H_{10}Br_2$	230·0	1·6700	32	—	—	44·09	40·09	29·4	J. M.	—
Methyljodid, CH_3J	141·9	2·280	8	12·3	Hg.	12·35	10·98	8·2	E.	—
Äthyljodid, C_2H_5J	155·9	1·935	14	—	—	16·62	16·63	11·1	Hg.	16·52 Hg.
Propyljodid, norm., C_3H_7J	169·9	1·7427	20	21·5	Br.	21·46	22·28	14·3	Br.	—
Isopropyljodid, C_3H_7J	169·9	1·7033	20	—	—	20·53	22·28	13·7	Br.	—
Butyljodid, norm., C_4H_9J	183·9	1·6166	26	—	—	26·26	27·93	17·5	Br.	—
Isobutyljodid, C_4H_9J	183·9	1·6056	26	—	—	26·19	27·93	17·5	Br.	—
Methylenjodid, CH_2J_2	268	3·344	8	16·1	Gl.	—	13·11	10·7	—	—
Trimethylenjodid, $C_3H_6J_2$	296	2·589	20	26·3	Gl.	—	24·41	17·5	—	—
Pentan, C_5H_{12}	72·1	0·625	32	—	—	30·98	31·35	20·7	Ld. J.	—
Hexan, C_6H_{14}	86·1	0·664	38	—	—	37·29	37·10	24·9	Ld. J.	36·32 Br.

Oktan, C_8H_{18}	114·2	0·707	50	—	—	37·8	48·4	25·2	Ld. J.	48·2 ($H\alpha$ D.)
Dekan, $C_{10}H_{22}$	142·2	0·728	62	—	—	62·0	59·7	41·3	Ld. J.	—
Amylen, C_5H_{10}	70·1	0·666	30	—	—	22·92	23·22	15·3	Ld. J.	24·9 Br.
Hexylen, C_6H_{12}	84·1	0·679	36	—	—	28·04	28·87	18·7	Br.	35·8 Ld. J.
Oktylen, C_8H_{16}	112·2	0·726	48	—	—	38·9	40·17	25·9	Ld J.	40·4 Br.
Dekylen, $C_{10}H_{20}$	140·2	0·772	60	—	—	49·9	51·47	33·3	Ld. J.	—
Acroleïn, $H_2C{=}CH.COH$	56·0	0·8410	18	—	—	10·25	10·73	6·8	Br.	—
Allylalkohol, $H_2C{=}CH.CH_2OH$	58·1	0·854	20	—	—	15·93	14·53	10·6	Br.	—
Allylchlorid, C_3H_5Cl	76·5	0·9379	18	—	—	18·15	16·57	12·1	Br.	—
Allylbromid, C_3H_5Br	121·0	1·398	18	—	—	17·84	16·24	11·9	Br.	—
Allyläthyläther, $C_3H_5.O.C_2H_5$	86·1	0·7651	32	—	—	26·18	25·33	17·4	Br.	—
Allylacetat, $CH_3.COOC_3H_5$	100·1	0·9276	32	—	—	26·51	25·56	17·7	Br.	—
Methacrylsäure, $C_3H_5.COOH$	86·1	1·0153	26	—	—	17·85	18·89	11·9	Br.	—
Perchloräthylen, $Cl_2C{=}CCl_2$	165·8	1·6226	12	—	—	23·88	24·87	15·9	Br.	—
Crotonsaures Äthyl, $C_3H_5.COOC_2H_5$	114·1	0·9188	38	—	—	26·98	31·21	18·0	Br.	—
Aconitsaures Äthyl, $C_{12}H_{18}O_6$	258·2	1·1064	78	—	—	56·3	69·79	37·5	Br.	—
Tribromäthylen, $HBrC{=}CBr_2$	264·9	2·6876	12	23·7	Wg.	23·63	19·23	15·7	Wg.	—
Acetylendibromid, $HBrC{=}CHBr$	185·9	2·2289	12	—	—	19·18	14·91	12·8	Wg.	—
Valerylen, C_5H_8	68·1	0·6786	28	—	—	21·10	18·95	14·1	Br.	—
Diallyl, $(C_3H_5)_2$	82·1	0·6880	34	—	—	24·60	24·60	16·4	Br.	—
Heptiden, C_7H_{12}	96·1	0·7458	40	—	—	32·98	34·53	22·0	Br.	—
Propargylalkohol, $HC{\equiv}C.CH_2OH$	56·0	0·9715	18	—	—	14·92	14·44	9·9	Br.	—
Propargylacetat, $CH_3COOC_3H_3$	98·1	1·0052	30	—	—	25·83	25·57	17·2	Br.	—
Propargyläthyläther, $C_3H_3OC_2H_5$	84·1	0·8326	30	—	—	26·07	25·34	17·4	Br.	—
Dipropargyl, $(HC{\equiv}C.CH_2)_2$	78·1	0·8008	30	—	—	19·20	—	12·8	Br.	—
Benzol, C_6H_6	78·1	0·8834	30	16·4	Kn.	16·7	16·69	11·1	Ld. J.	16·84 Br.
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	92·1	0·8707	36	20·6	Br.	20·78	20·60	13·9	Ld. J.	20·47 Br.
Äthylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$	106·1	0·8746	42	25·1	Br.	25·04	24·94	16·7	Ld. J.	24·84 Br.
o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	0·8852	42	24·5	Br.	24·23	24·51	16·2	Ld. J.	—
m-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	0·8687	42	24·5	Br.	24·09	24·51	16·1	Ld. J.	24·70 Br.
p-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106·1	0·8659	42	24·5	Br.	23·10	24·51	15·4	Ld. J.	—
Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2CH_2CH_3$	120·1	0·8658	48	—	—	29·5	29·28	19·7	Ld. J.	—
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$	120·1	0·8663	48	—	—	29·2	29·28	19·5	Ld. J.	—
Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$	120·1	0·8649	48	29·3	Br.	28·98	28·42	19·3	Ld. J.	29·62 Br.
Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$	120·1	0·8829	48	—	—	27·84	28·42	18·6	Ld. J.	—
Isobutylbenzol, $C_6H_5.C_4H_9$	134·1	0·8716	54	—	—	34·40	33·62	22·9	Ld. J.	—
Cymol, $C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	134·1	0·8619	54	—	—	34·43	33·19	22·9	Ld. J.	36·14 Br.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p.e/m.10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ beobachtet $k=0$ gesetzt	$p.e/m.10^{-7}$ berechnet aus Tab. 2.	p für $e/m = 1.5.10^7$	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ nach andern Beobachtern ($k=0$)
Phenol, $C_5H_5.OH$	94·1	1·0702	32	17·5	Ld.	17·56	18·62	11·7	Ld.	—
Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$	108·1	1·0429	38	—	—	22·48	21·42	15·0	Br.	—
Phenylpropylalkohol, $C_6H_5C_3H_6OH$	136·1	1·0079	50	—	—	29·05	30·10	19·4	Br.	—
Thymol, $C_6H_3.CH_3.OH.CH(CH_3)_2$	150·1	0·9690	56	—	—	33·04	35·12	22·0	Nsn.	—
Benzoesaures Methyl, $C_6H_5CO_2CH_3$	136·1	1·0862	44	—	—	23·91	25·26	15·9	Ld.	—
Benzoesaures Äthyl, $C_6H_5CO_2C_2H_5$	150·1	1·0473	50	—	—	27·72	29·60	18·5	Ld.	—
Hydrozimtsaures Äthyl, $C_{11}H_{14}O_2$	178·1	1·0147	62	—	—	41·52	38·28	27·7	Br.	—
Methylsalicylsäure, $COOH.C_6H_4.OCH_3$	152·1	1·1801	46	—	—	19·8	25·25 + 0″	13·2	Ld.	—
Salicylaldehyd, $C_6H_4.OH.COH$	122·1	1·1671	38	—	—	11·91	20·49 + 0″	7·9	Ld.	—
Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$	106·1	1·0455	36	—	—	16·06	18·56 + 0″	10·7	Ld.	—
Anilin, $C_6H_5.NH_2$	93·1	1·0216	34	15·5	Wg.	15·48	—	10·3	Br.	15·60 Wg.
Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$	121·1	0·9575	46	—	—	19·12	—	12·7	Br.	—
Orthotoluidin, $C_6H_4.NH_2.CH_3$	107·1	0·9986	40	—	—	19·13	—	12·7	Br.	—
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	112·5	1·1019	30	20·7	Br.	20·59	21·34	13·7	J. M.	20·78 Br.
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$	126·5	1·1138	36	—	—	23·78	23·21	15·5	J. M.	—
Chlortoluol, $C_6H_4.Cl.CH_3$	126·5	1·0841	36	—	—	24·13	25·25	16·1	J. M.	—
Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$	140·5	1·2122	36	—	—	19·69	21·17 + 0″	19·7	Br.	—
Phtalylchlorid, $C_6H_4.COOCCl_2$	202·9	1·4089	42	—	—	26·87	28·01	17·9	Br.	—
Brombenzol, C_6H_5Br	157·0	1·5084	30	22·0	Br.	21·3	21·01	14·2	J. M.	21·87 Br.
Jodbenzol, C_6H_5J	204	1·830	30	21·7	Gl.	—	18·82	14·5	—	—
Fluorbenzol, C_6H_5F	96	1·021	30	17·3	Gl.	—	17·30	11·5	—	—
Naphtalin, $C_{10}H_8$	128·1	0·9621	48	21·0*	Nsn.	20·92*	17·01	13·9	Nsn.	—
Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$	156·1	1·0106	60	—	—	24·73	24·83	16·5	Nsn.	—
Methyl-α-naphtol, $C_{10}H_6.CH_3.CH$	158·1	1·0964	56	—	—	21·46	22·85	14·3	Nsn.	—
Naphtalinbromid, $C_{10}H_7Br$	207·0	1·4888	48	—	—	24·92*	21·33	16·6	Nsn.	22·82 E.
Anethol, $C_{10}H_{12}O$	148·1	0·9913	54	—	—	22·5	28·08	15·0	Nsn.	—
Styrol, $C_6H_5.HC=CH_2$	104·1	0·9074	40	—	—	17·51	17·87	11·7	Br.	—
Zimtalkohol (Styron), $C_6H_5.HC=CHCH_2OH$	134·1	1·0440	48	—	—	21·52	23·03	14·3	Br.	—
Zimtaldehyd, $C_6H_5.HC=CH.COH$	132·1	1·0497	46	—	—	13·06	20·17 + 0″	8·7	Br.	—
Zimtsaures Äthyl, $C_{11}H_{12}O_2$	176·1	1·0490	60	—	—	21·55	31·21	14·4	Br.	—
Acetenylbenzol, $C_6H_5.C\equiv CH$	102·1	0·9295	38	—	—	18·36	19·04	12·2	Br.	—
Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}	82·1	0·8081	34	—	—	27·3	25·67	18·2	Br.	—

Dihydrobenzol, C_6H_8	80·1	0·8466	32	—	—	19·60	21·40	13·1	Br.	—
Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$	134·1	0·9581	54	—	—	32·89	40·8	22·0	Nsn.	—
Siliciumbromid, $SiBr_4$	348·2	2·7722	8	—	—	32·39	*Si*: 8·71	21·6	A.	—
Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$	144·6	0·7682	56	—	—	51·74	*Si*: 0·14	34·5	A.	51·54 A.
Siliciumchlorid, $SiCl_4$	170·2	1·4756	8	—	—	30·97	*Si*: 5·97	20·6	A.	—
Tetramethylsilikat, $Si(OCH_3)_4$	152·5	1·0280	40	—	—	44·83	*Si*: 7·39	29·9	A.	—
Tetrapropylsilikat, $Si(OC_3H_7)_4$	264·7	0·9158	88	—	—	91·23	*Si*: 8·59	60·8	A.	—
Hexapropyldisilikat, $Si_2O(OC_3H_7)_6$	427·2	0·9769	136	—	—	135·8	*Si*: 4·86	90·5	A.	—
Wasser, H_2O	18·0	0·998	4	4·6	Mü.	4·55	5·71	3·0	Ld.	—
Diamant, C	12·0	3·52	4	4·7	Schr.	4·09	—	2·7	W.	—
Diamant, C	12·0	3·52	4	—	—	3·94	—	2·6	Mr.	4·11 für $\lambda = \infty$
Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$	101·2	0·7277	42	—	—	35·00	*N*: — 3·7	23·3	Br.	—
Diäthylamin, $H(C_2H_5)_2N$	73·1	0·7108	30	—	—	26·38	*N*: — 1·02	17·6	Br.	—
Propylamin, $C_3H_7.NH_2$	59·1	0·7209	24	—	—	22·05	*N*: 0·30	14·7	Br.	—
Hydroxylamin, $NH_2.OH$	33·1	1·2044	8	—	—	8·29	*N*: 0·98	5·5	Br.	—
Formamid, $NH_2.COH$	45·1	1·1313	12	—	—	9·20	*N*: — 0·06	6·1	Br.	—
β-Methylhydroxylamin, $NCH_3.H.OH$	47·1	1·0003	14	—	—	13·84	*N*: 0·88	9·2	Br.	—
Schwefelkohlenstoff, CS_2	76·1	1·2635	8	8·5	Mü.	8·84	—	5·9	Wü.	—
Schwefel, S, fest, aus n_α	32	2·07	4?	5·3	Schr.	—	—	3·5	—	—
„ „ künstlich, aus n_β	32	2·07	4?	5·4	Schr.	—	—	—	—	—
„ „ rhombisch, aus n_γ	32	2·07	4?	7·2	Schr.	—	—	—	—	—
Phosphor, P, fest	31	1·83	3?	4·7	D.	—	—	3·1	—	—
„ „ flüssig, 30°	31	1·77	3?	4·6	D.	—	—	—	—	—
Kaliumchlorid, KCl	74·6	1·98	2	10·5*	St.	—	—	7·0	—	—
Kaliumbromid, KBr	119	2·69	2	10·8*	T.	—	—	7·2	—	—
Kaliumjodid, KJ	166	3·07	2	11·4*	T.	—	—	7·6	—	—
Natriumchlorid, $NaCl$	58·5	2·15	2	8·3	St.	—	—	5·5	—	—
Flussspat, CaF_2, λ: E und F	78	3·18	4	13·6	Mü.	—	—	9·1	—	—
Kalkspat, $CaCO_3$, ordin. Strahl	100	2·72	12	16·1	Ma	—	—	10·7	—	—
„ „ extraordin. Strahl	100	2·72	12	18·7	Ma.	—	—	12·5	—	—
Quarz, SiO_2, ordin. Strahl	60·4	2·65	8	11·9	Ma.	—	—	7·9	—	—
„ „ extraordin. Strahl	60·4	2·65	8	12·1	Ma.	—	—	8·1	—	—
Eis, H_2O	18	0·917	4	4·0*	P.	—	—	2·7	—	—
Kupferoxydul, Cu_2O	143	5·97	4	3·55*	Wer.	—	—	2·4	—	—
Silberchlorid, $AgCl$	143	5·55	2	8·6*	Wer.	—	—	5·7	—	—
Silberbromid, $AgBr$	188	6·33	2	8·3*	Wer.	—	—	5·5	—	—
Silberjodid, AgJ	235	5·62	2	4·9*	Wer.	—	—	3·3	—	—
Rohrzucker, Mittel aus n_α, n_β, n_γ, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	1·59	92	144	C.	—	—	96	—	—
Wasserstoff (Gas), H_2, 436 u. 668 $\mu\mu$	2·02	0·0000 8985	2	2·98	Ke.	2·83	—	1·9	Sch.	2·13 (— 188° u. 759 mm)
Stickstoff (Gas), N_2, 436 u. 668 $\mu\mu$	28·08	0·0012 505	6	7·13	L.	6·70	—	4·5	Sch.	7·62 (— 192° u. 771 mm)

dungen durch gewisse andere negative Konstanten; d. h. auch bei Substanzen mit einer Doppelbindung usw. tritt eine grössere relative Verschiedenheit in der Beweglichkeit der einzelnen Elektronengattungen auf, ebenso wie bei den Benzolderivaten; es ist nämlich bei all diesen Verbindungen der Grenzwert p für die Gesamtzahl schwingungsfähiger Elektronen mehr von der wirklichen Gesamtzahl p' schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül verschieden als in den Methanderivaten. Für Benzolderivate ergab sich zunächst ein negativer Anteil für den Benzolring, und ausserdem, in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten[1]), verschiedene Werte von p für das gleiche Atom, je nachdem dasselbe am Benzolkern (C, C, C, C, C, C) sitzt oder erst in einer „Seitenkette“.

Drude hat eine ähnliche Verschiedenheit nur für das C-Atom gefunden, da er nur wenige Benzolderivate untersuchte.

Tabelle 2[2]).

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für verschiedene Atome, bzw. Atomgruppen, Einfluss von mehrfachen Bindungen zwischen C-Atomen auf die Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$.

In Methanderivaten oder in Benzolderivaten direkt am Benzolkern:

CH_2	5·65	Cl	6·25
O'' Carbonylsauerstoff	2·01	Br	5·92
O' Hydroxylsauerstoff	2·51	J	3·73
$O <$ Estersauerstoff	3·53	F	2·21
O in Äthern	2·11	Benzolring	— 7·61
H	1·60	1 Kohlenstoffdoppelbindung ⊦	— 5·03
C	2·45	2 Doppelbindungen ⊦ ⊦	— 6·10
$C=O$	4·46	1 Acetylenbindung ⊧	— 1·82
OH	4·11	Naphtalindoppelring	— 20·29
$C{<}^{O}_{O-}$	7·99		

[1]) Z. B.: A. F. Holleman, Organ. Chem., 4. Aufl., S. 317. Leipzig 1905: „Da die Wasserstoffatome der Seitenkette nicht gleicher Art sind wie die des Kerns, so muss zwischen den in der Seitenkette und den im Kern substituierten Halogenderivaten ein Unterschied zu konstatieren sein, was die Erfahrung auch bestätigt hat.“ Vgl. auch dort S. 318.

[2]) Aus $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ erhält man p selbst mit Benutzung des Wertes für $\frac{e}{m} = 1·5 \cdot 10^7$; d. h. p für die einzelnen Atome, bzw. Atomgruppen ist $^2/_3$ der in Tabelle 2 angegebenen Zahlen.

In Benzolderivaten für Atome, die nicht direkt am Benzolkern (C_6) sitzen:

H	1·02
C	2·30
OH	1·84
Cl	3·63
$O'' + O<$	2·36

O'' ist der Sauerstoff in der Gruppe $C=O$, $O<$ in der Gruppe $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O-C}$, die in den Estern vorkommt; der Sauerstoff in Äthern ist wohl ebenfalls an zwei C-Atome gebunden, das eine dieser C-Atome ist dann aber nicht an O'' gebunden.

Beispiele für die Berechnung von $p.e/m.10^{-7}$ nach Tabelle 2.

Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$:

$p.e/m.10^{-7}$ ber. $= 4·90 + 9·6 + 8·92 + 3·53 = 26·95.$

$(CH_3-CO)_2O$

Triäthylcitrat, $C_{12}H_{20}O_7$:

$p.e/m.10^{-7}$ ber. $= 23·97 + 4·11 + 22·05 + 30·4 = 80·53.$

$C(=O)OC_2H_5-CH_2-C(OH)(CO_2C_2H_5)-CH_2-C(=O)OC_2H_5$

Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$:

$p.e/m.10^{-7}$ ber. $= 3·(2·11 + 4·90 + 6·4) = 40·23.$

Allylacetat, $C_5H_8O_2$:

$p.e/m.10^{-7}$ ber. $= 9·80 + 12·8 + 7·99 - 5·03$
$= 30·59 - 5·03 = 25·56.$

$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH=CH_2$

Aconitsaures Äthyl, $C_{12}H_{18}O_6$:

$p.e/m.10^{-7}$ ber. $= 23·97 + 22·05 + 28·8 - 5·03 = 69·79.$

$C(=O)OC_2H_5-CH=C(C(=O)OC_2H_5)-CH_2-C(=O)OC_2H_5$

o-Xylol, C_8H_{10}:

$$p\,.\,e\,/\,m\,.\,10^{-7} \text{ ber.} = 19{\cdot}60 + 6{\cdot}4 + 6{\cdot}12 - 7{\cdot}61$$
$$= 32{\cdot}12 - 7{\cdot}61 = 24{\cdot}51.$$

C—CH₃
HC C—CH₃
HC CH
CH

Aus den Si-haltigen Verbindungen ergeben sich für Si ($v = 4$) Werte $p\,.\,e\,|\,m\,.\,10^{-7}$ von 0·14—8·59[1]), also p von 0·1—5·9; Mittel aus sechs Werten: $p = 4$.

Für Stickstoff ergeben sich mit Benutzung der Werte aus Tab. 2[2]) mitunter negative Werte für $p\,.\,e\,|\,m$[3]), die keine physikalische Bedeutung haben; doch zeigen diese Werte einen bestimmten Gang, woraus man schliessen kann, dass beim Eintritt von Stickstoff in das Molekül[4]) die Werte p für C, (H), O . . . sich ändern. $p\,.\,e\,|\,m\,.\,10^{-7}$ hat nach einer vorläufigen Berechnung aus fünf Substanzen den Wert 4·49 für die Gruppe CH_2. Lässt man $p\,.\,e\,|\,m\,.\,10^{-7}$ für H ungeändert 1·6, dann ergeben sich folgende Zahlen für $p\,.\,e\,/\,m\,.\,10^{-7}$:

$$C: 1{\cdot}29; \quad C=O: 0{\cdot}85; \quad OH: 2{\cdot}07; \quad N: 3{\cdot}55$$[5]).

Die hiermit berechneten Zahlen sind:

Triäthylamin 35·29; Diäthylamin 26·31; Propylamin 21·82; Hydroxylamin 8·82; Formamid 9·20; β-Methylhydroxylamin 13·31. Dieses Verhalten der stickstoffhaltigen Verbindungen ist ein Beweis dafür, in welch hohem Grade die Grenzwerte p von der Konstitution beeinflusst werden.

Das Verhalten von Substanzen mit einer Doppelbindung war von Drude noch nicht untersucht worden. Allerdings befindet sich in den Tabellen bei Drude, loc. cit. S. 706—709 eine Substanz mit einer Kohlenstoffdoppelbindung, das Tribromäthylen, C_2HBr_3. Dass dieses eine Doppelbindung besitzt, hat Drude jedenfalls übersehen. Hieraut werde ich nachher nochmals zurückkommen. Drude nimmt bei den Benzolderivaten die Benzolformel von Kekulé[6]) an und fährt dann fort: p wird durch vorhandene Doppelbindungen kleiner." Da

---

[1]) Auch die Atomrefraktion des Siliciums ist nach Abati sehr variabel.

[2]) Auch mit den von Drude, loc. cit. S. 717 angegebenen Zahlen.

[3]) Vgl. Kolumne VIII in Tab. 1.

[4]) Auch in N-haltigen Benzolderivaten.

[5]) Also nun positiv; den gleichen Wert fand Drude, loc. cit. S. 714 für gasförmigen Stickstoff.

[6]) P. Drude, loc. cit. S. 715: „Benzol hat drei, Naphtalin sechs Doppelbindungen." Naphtalin hatte übrigens nur fünf Doppelbindungen.

aber verschiedene Theorien für die Struktur des Benzols existieren[1]), so war es nötig, diesen Satz besonders zu beweisen. Meine Rechnungen für Substanzen, bei denen man sogenannte Doppelbindungen als sicher vorhanden annimmt[2]), haben nun tatsächlich gezeigt, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen qualitativ denselben Einfluss hat wie die besondere Art der Bindung im Benzolringe[3]). Auch quantitativ lassen sich die Werte p gut darstellen. Bei einigen Substanzen mit Doppelbindungen und bei einigen Benzolderivaten ist die Übereinstimmung zwischen „$p.e/m$ beob." und „$p.e/m$ ber." schlecht, so beim crotonsauren Äthyl, aconitsauren Äthyl, Tribromäthylen, Acetylendibromid, Thymol, Methylsalicylsäure und einigen andern (vgl. Tab. 1). Doch ist hierzu folgendes zu bemerken:

1. Tribromäthylen und Acetylendibromid bildeten auch eine Ausnahme in der Landolt-Brühlschen Theorie[4]).

2. Die Carbonylgruppe in direkter Verkettung mit einem äthylenisch gebundenen Kohlenstoffatom bewirkt eine stärkere Depression von p als die Doppelbindung im allgemeinen (bei Acroleïn, crotonsaures Äthyl, aconitsaures Äthyl, Methacrylsäure, zimtsaures Äthyl, Zimtaldehyd).

3. Ein Phenylkern, mit dem eine Carbonylgruppe direkt verkettet ist, bewirkt eine stärkere Depression von p als der Phenylkern im allgemeinen (bei Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Benzoylchlorid, Phtalylchlorid, Methylsalicylsäure, benzoesaures Methyl, benzoesaures Äthyl).

4. Eventuell kann k in (5) wesentlich von Null verschieden sein, wodurch die Übereinstimmung etwas besser würde, da dann „$p.e/m$ beob." grösser wird.

2. und 3. stehen im Einklang mit dem von Brühl[5]) gefundenen Verhalten der angegebenen Substanzen bezüglich der Molekularrefraktion und noch mehr der Molekulardispersion, nur werden diese entsprechend erhöht, während beim Wert p eine Depression erfolgt.

---

[1]) In dem Lehrb. d. organ. Chemie von A. F. Holleman, 4. Aufl. S. 304—309. 1905 sind drei Benzolformeln erwähnt, die von Baeyer, Kekulé und Thiele.

[2]) A. F. Holleman, loc. cit. S. 129—132, 136 unten, 143—147.

[3]) Es ist nicht nötig, dass die dem Benzolring entsprechende negative Konstante dreimal so gross ist als die den Einfluss einer Doppelbindung darstellende negative Konstante. Bei der Molekularrefraktion ist nach Brühl das Refraktionsinkrement der Benzolderivate angenähert das Dreifache von dem der Substanzen mit einer Doppelbindung, während das Dispersionsinkrement ungefähr das Vierfache von dem einer Doppelbindung, bei einer bestimmten Klasse von Benzolderivaten (vgl. den Satz 3 auf dieser Seite) noch sehr viel grösser ist.

[4]) Weegmann, loc. cit. S. 269.

[5]) Diese Zeitschr. 7, 181, 182, 184, 185 (1891).

Das Verhalten von Substanzen mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen ist derart, dass auch bei diesen der Grenzwert p verkleinert wird gegenüber dem normalen Wert. Doch ist es nicht etwa nötig, dass die den Einfluss der zwei Doppelbindungen darstellende negative Konstante doppelt so gross ist als bei einer Doppelbindung[1]). Es wäre von Interesse, für eine grössere Anzahl von möglichst reinen Substanzen mit zwei Doppelbindungen die Dispersion im sichtbaren Spektrum zu messen und hieraus die Grenzwerte p zu ermitteln.

Zur Erklärung der mitunter vorkommenden grössern Abweichungen zwischen dem beobachteten und dem durch Addition berechneten $p.e/m$ können auch die in Tabelle 1 mehrfach vorkommenden Beispiele dienen, welche zeigen, wie verschieden oft die Werte p nach verschiedenen Beobachtern ausfallen trotz Benutzung des gleichen Intervalls H_γ bis H_β, insbesondere beim Hexylen, beim Isoamylformiat (zwei verschiedene Präparate nach Landolt), beim Amylen, beim Cymol. Die ausserdem noch vorkommenden grössern Abweichungen erklären sich wohl alle durch geringe Verunreinigungen der Substanzen[2]) oder durch Beobachtungsfehler in der Messung der Dispersion. Von besonderm Interesse ist die schlechte Übereinstimmung des aus den Beobachtungen von Landolt und Jahn folgenden Grenzwertes $p.e/m$ für Hexylen mit dem nach Tabelle 2 berechneten, da auch die dispersionsfreie Molekularrefraktion des von Landolt und Jahn untersuchten Hexylens wesentlich kleiner ist, als sie nach den Rechnungen von Landolt und Jahn[3]) sein sollte.

Wie empfindlich die Grenzwerte p sind gegenüber Substanzverschiedenheiten und Beobachtungsfehlern im Vergleich zur Molekularrefraktion, mögen die folgenden Beispiele (Tabelle 3) zeigen:

Z. B. bei Buttersäure unterscheiden sich die beiden p um 1·7 %, während die $\mathfrak{M}_\gamma$ sich um 0·2 % unterscheiden; bei Isopropylalkohol differieren die beiden p um 3·2 %, die $\mathfrak{M}_\gamma$ um 1 %, während sich die $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ um 5 % unterscheiden. Wie man aus diesen drei Beispielen ersieht, sind p und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ (ebenso $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta$) ungefähr gleich empfind-

[1]) Bei der Molekularrefraktion für die rote Wasserstofflinie (H_α) ist das Refraktionsinkrement von zwei Doppelbindungen angenähert doppelt so gross als das Refraktionsinkrement einer Doppelbindung; ebenso, doch weniger genau, ist das Dispersionsinkrement der nach Formel (3) berechneten Molekulardispersion angenähert doppelt so gross.

[2]) Beim Paraldehyd vielleicht auch durch die besondere Konstitution desselben, ebenso beim Hexahydronaphtalin.

[3]) Loc. cit. S. 306, 307; die Molekularrefraktion für die rote Wasserstofflinie stimmte dagegen mit den Berechnungen überein.

Tabelle 3[1]).

Substanz	Beobachter	$p.e/m.10^{-7}$ nach Tabelle 1	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Buttersäure	*Landolt*	26·91	22·55	0·54
	Brühl	26·46	22·59	0·54
Isopropylalkohol	*Landolt*	23·08	17·68	0·40
	Brühl	22·34	17·86	0·42
Isoamylalkohol	*Landolt*	32·84	27·24	0·65
	Brühl	34·15	27·26	0·64

lich gegenüber Änderungen des Dispersion und des Brechungsindex, d. h. auch gegenüber Substanzverschiedenheiten; dagegen sind p und die Molekulardispersionen viel empfindlicher gegen Änderungen des Brechungsindex als $\mathfrak{M}_\gamma$. Das ist auch ganz natürlich, da in die Berechnung von $\mathfrak{M}_\gamma$ ein Brechungsindex, in die Berechnung der Molekulardispersion, etwa:

$$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta = 3\frac{M}{d}\cdot\frac{n_1^2 - n_2^2}{(n_1^2+2)(n_2^2+2)}, \tag{6a}$$

zwei Brechungsindizes eingehen. Davon, dass p und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta$ gleich empfindlich sind, kann man sich durch Berechnung der relativen Fehler überzeugen[2]).

3. Einfluss von Beobachtungsfehlern auf den Grenzwert p. Unabhängigkeit des Grenzwertes p von der Temperatur und vom Aggregatzustand.

Der Einfluss von Beobachtungsfehlern bei n[3]) ist für die Berechnung von p nach (6) folgender:

$$\delta\left(p\cdot\frac{e}{m}\right) = 3{\cdot}51\,.\,10^{+4}\,\frac{M}{d}\left\{-\frac{1}{2}\frac{(n_2^2-1)^2}{(n_1-n_2)^2}\frac{\delta n_1}{n} + \frac{1}{2}\frac{(n_1^2-1)^2}{(n_1-n_2)^2}\frac{\delta n_2}{n}\right\}. \tag{7}$$

[1]) Die Werte $\mathfrak{M}_\gamma$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ sind entnommen aus Tabelle 4 bei J. W. Brühl, Diese Zeitschr. **7**, 150 (1891). Die Molekulardispersion ist nach (3):

$$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 3\cdot\frac{(n_\gamma^2 - n_\alpha^2)}{(n_\gamma^2+2)(n_\alpha^2+2)}\cdot\frac{M}{d}.$$

[2]) Der relative Fehler von p ist (vgl. auch nachher § 3):

$$(6\text{b}):\ \frac{\delta p}{p} = \frac{2}{(n_1^2 - n_2^2)}\cdot\left\{-n_1\frac{(n_2^2-1)}{n_1^2-1}\cdot\delta n_1 + n_2\frac{(n_1^2-1)}{n_2^2-1}\,\delta n_2\right\},$$

während der relative Fehler von $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta$ ist:

$$(6\text{c}):\ \frac{\delta(\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta)}{\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\beta} = \frac{2}{(n_1^2 - n_2^2)}\cdot\left\{n_1\frac{(n_2^2+2)}{n_1^2+2}\,\delta n_1 - n_2\frac{(n_1^2+2)}{n_2^2+2}\,\delta n_2\right\}.$$

[3]) Der Einfluss eines Fehlers in der Dichte d ist leicht zu beurteilen.

(7) gilt für das Intervall $H_\gamma H_\beta$, für ein anderes Intervall müsste anstatt $3{\cdot}51 . 10^4$ der Faktor $3{\cdot}26 . 10^{-4} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}\right)$ gesetzt werden. Ist im günstigsten Falle $\delta n_1 = \delta n_2$, also die Dispersion $n_1 - n_2$ richtig, aber die absoluten Werte n_1, n_2 um den gleichen Betrag falsch, dann ist angenähert:

$$\delta\left(p \cdot \frac{e}{m}\right) = 3{\cdot}51 . 10^4 \, \frac{M}{d} \cdot 2 \cdot \frac{(n^2-1)}{n_1 - n_2} \, \delta n . \tag{8}$$

Zur Beurteilung der Unsicherheit des Wertes $p.e/m$ ist jedoch die Annahme des ungünstigsten Falles nötig $\delta n_1 = -\delta n_2$ (dies zur Vereinfachung, im allgemeinen wird $|\delta n_1|$ von $|\delta n_2|$ verschieden sein). Unter dieser Annahme wird:

$$\delta\left(p \cdot \frac{e}{m}\right) = 3{\cdot}51 . 10^4 \, \frac{M}{d} \, \frac{(n^2-1)^2}{(n_1-n_2)^2} \, \frac{\delta n}{n} . \tag{9}$$

Ist beispielsweise δn_2 positiv und δn_1 negativ $= -\delta n_2$, also die Dispersion zu klein, dann ist $\delta(p.e/m)$ positiv.

1. Beispiel: Acetylendibromid nach Weegmann[1]) bei 10°:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 1{\cdot}57173 \\ n_2 &= 1{\cdot}56160 \end{aligned}\right\} n_1 - n_2 = 10^{-2}; \quad \frac{M}{d} = 82{\cdot}6 .$$

Aus (8) folgt für $\delta n = 10^{-5}$:

$$\delta(p.e/m) = 0{\cdot}0008 . 10^7,$$

dagegen aus (9) für $\delta n = \delta n_2 = 10^{-5} = -\delta n_1$:

$$\delta(p.e/m) = \underline{0{\cdot}04 . 10^7};$$

hierbei ist also $\delta(n_1 - n_2) = -2 . 10^{-5}$.

Dieses Beispiel zeigt, dass es bei Bestimmung des Grenzwertes p vor allem auf eine genaue Messung der Dispersion ankommt. Selbst wenn die absoluten Werte n_1 und n_2 beide um den gleichen Betrag 10^{-4} falsch sind, hat dies praktisch keinen Einfluss auf p, während ein Fehler von $2{\cdot}10^{-5}$ in der Dispersion schon merklichen Einfluss auf p hat. Als bequeme und genaue Methoden zur Dispersionsmessung von Flüssigkeiten kommen die Methode der Totalreflexion[2]) und auch

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 236 (1888).

[2]) Vgl. hierzu C. Pulfrich, Universalapparat für refraktometrische und spektrometrische Untersuchungen, Zeitschr. f. Instrkde. **15**, 389–394 (1895); dieser Apparat gibt die für die Zwecke der Berechnung von p völlig ausreichende Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten der 5 Dezimale für die Dispersionsmessung; auch Diese Zeitschr. **18**, 294–299 (1895).

die Abbesche Methode des in sich zurückkehrenden Strahles in Betracht[1]).

2. Beispiel: Benzol, nach meinen Messungen:

$$\left.\begin{array}{l} n_{11} = 1{\cdot}50238 \\ n_{16} = 1{\cdot}49260 \end{array}\right\} n_{11} - n_{16} = 10^{-2}; \quad \frac{M}{d} = 88{\cdot}6.$$

$\frac{1}{\lambda_{11}^2} - \frac{1}{\lambda_{16}^2} = 1{\cdot}2 . 10^8$, also ist in (9) 3·51 durch 3·8 zu ersetzen; dann folgt aus (9) für $\delta n = 10^{-5}$, also:

$$\delta(n_{11} - n_{16}) = -2 . 10^{-5}: \ \delta(p.e/m) = \underline{0{\cdot}03 . 10^7}.$$

3. Beispiel: Silberbromid, nach Wernicke:

$$\left.\begin{array}{l} n_F = 2{\cdot}3140 \\ n_D = 2{\cdot}2533 \end{array}\right\} n_F - n_D = 6 . 10^{-2}; \quad \frac{M}{d} = 30.$$

$\frac{1}{\lambda_F^2} - \frac{1}{\lambda_D^2} = 1{\cdot}35 . 10^8$, also ist in (9) 3·51 durch 4·5 zu ersetzen, dann folgt aus (9) für $\delta n = 10^{-3}$, also:

$$\delta(n_1 - n_2) = -2 . 10^{-3}: \ \delta(p.e/m) = \underline{0{\cdot}3 . 10^7.}$$

Dieses dritte Beispiel habe ich gewählt als Ergänzung zu einer Bemerkung von Drude[2]). Dieses Beispiel zeigt nämlich, dass es immerhin möglich ist, dass $p.e/m$ für Silberbromid gerade so gross ist wie für Silberchlorid oder sogar grösser. Ausserdem ist auch hier eine Abweichung von der Additionsregel gar nicht merkwürdig[3]), da die ultravioletten Absorptionen sich auch noch in das sichtbare Spektrum fortsetzen. Brom- und Jodsilber adsorbieren nämlich nach Wernicke[4]) die Strahlen im Gebiet H_γ völlig, nur Chlorsilber lässt H_γ durch; die Brechungsexponenten können um 1.10^{-3} unsicher sein[5]).

Drude bemerkt[6]): „Innerhalb 0 bis 20° variiert $p.e/m$ nicht merklich mit der Temperatur.“ Ich untersuchte daher die Veränderung von $p.e/m$ mit der Temperatur für sieben Flüssigkeiten. Nach Beobachtungen von Landolt ist $p.e/m.10^{-7}$ für Wasser: 4·51 bei 15°, 4·55 bei 20°, 4·62 bei 30°; nach Wüllner für Schwefelkohlenstoff: 8·85 bei

[1]) Über die Abbesche Methode vgl. etwa Czapski, Apparate nach Abbe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **9**, 361—363 (1889) oder C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 609—665 (1892), oder meine Dissertation, S. 40—51; ich habe nach dieser Abbeschen Methode die Dispersion von Benzol, α-Monobromnaphtalin und Methyljodid im sichtbaren Spektrum gemessen.

[2]) Loc. cit. S. 718 unten u. 719.

[3]) Ebenso bei Methyljodid, CH_2J_2.

[4]) Pogg. Ann. **142**, 570 (1871).

[5]) W. Wernicke, loc. cit. S. 571.

[6]) Loc. cit. S. 707, Anm. 1.

10°, 8·84 bei 20°; nach Weegmann für Benzol: 16·84 bei 10°, 16·92 bei 20°, 17·02 bei 30°; ausserdem nach Weegmann:

	Äthylenchlorid	Äthylenbromid	Acetylendibromid	Anilin
10°	24·14	23·17	19·31	15·60
20	24·11	23·32	19·18	15·60

Also bleibt bei drei Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Äthylenchlorid, Anilin) $p.e/m$ ungeändert bei Steigerung der Temperatur von 10 auf 20°, bei Benzol, Wasser, Äthylenbromid nimmt $p.e/m$ ein wenig zu, bei Acetylendibromid ab; doch können diese Veränderungen eventuell durch kleine Beobachtungsfehler verursacht sein[1]. Man kann also innerhalb der gewöhnlich[2] vorkommenden Temperaturen (10—30°) die Werte $p.e/m$ für dieselbe Substanz als konstant annehmen, jedenfalls ist der Einfluss von geringen Verunreinigungen der Substanz oder von kleinen Beobachtungsfehlern viel grösser als der Einfluss einer Temperatursteigerung um 20°.

Dass p auch vom Aggregatzustand unabhängig ist, ist nach den Drudeschen Untersuchungen[3] sehr wahrscheinlich.

Der Grenzwert p für die Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül erfüllt demnach alle Anforderungen, die zur Anwendung dieser Zahlen p als Kriterium für die chemische Reinheit einer Substanz gestellt werden müssen. Es wird Aufgabe der weitern Forschung sein, die empirische Additionsregel für p (oder $p.e/m$) an einem noch mehr ausgedehnten Beobachtungsmaterial zu prüfen, als ich es getan habe. Es ist möglich, dass dadurch die in Tabelle 2 angegebenen Zahlenwerte Änderungen erfahren, da manche derselben immerhin nur vorläufige Werte sind. Besonders interessant wäre die Untersuchung des Verhaltens des Stickstoffs in organischen Verbindungen, für das meine Rechnungen[4] schon einen Anhaltspunkt ergeben haben[5].

---

[1]) Vgl. S. 419 dieser Arbeit.

[2]) Am Schlusse der Tabelle 1 befinden sich noch zwei Beispiele für das Verhalten von p bei Erniedrigung der Temperatur von 0° auf —190°; für Wasserstoff nimmt hierbei p um 25% ab, für Stickstoff um 13% zu. Es ist wahrscheinlich, dass ein Teil dieser Veränderung von Beobachtungsfehlern herrührt, da ja die Messung der Dispersion der Gase relativ schwierig ist.

[3]) Loc. cit. S. 713 und Tabelle S. 714.

[4]) Vgl. S. 414 dieser Arbeit, das Beobachtungsmaterial von Brühl hierzu S. 405 dieser Arbeit.

[5]) Hinzuzufügen wäre noch, dass man sich von dem Grenzwert p eine bessere Vorstellung machen kann als von der Molekularrefraktion; und vor allem ist die Additionsregel für die Grenzwerte der pro Molekül vorhandenen Gesamtzahl schwingungsfähiger Elektronen vielmehr plausibel als die Additionsregel für die Molekularrefraktion.

Zusammenfassung und Schluss.

1. Aus dem von Drude gegebenen Kriterium folgt, dass Benzol, α-Monobromnaphtalin und Methyljodid und wohl die meisten organischen Verbindungen mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen.

2. Der Grenzwert p der Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kann im Intervall 10—30° als unabhängig von der Temperatur angesehen werden und wächst mit wachsender Wellenlänge. Es muss daher zur Vergleichung der Zahlen p bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum, etwa das der beiden Wasserstofflinien H_γ und H_β, verwendet werden. Die Zahlen p sind sehr empfindlich gegenüber geringen Verunreinigungen einer Substanz, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Brühlsche Molekulardispersion.

3. Der Einfluss einer doppelten oder äthylenischen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül auf die Grenzwerte p lässt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Durch Doppelbindungen erhält also die Beweglichkeit der (ultravioletten) Elektronen stärkere relative Verschiedenheiten, gerade so wie durch die besondere Art der Bindung zwischen den sechs Kohlenstoffatomen im Benzolkern. Substanzen mit zwei Doppelbindungen im Molekül sind ebenfalls durch eine negative Konstante charakterisiert, die jedoch dem Absolutwert nach nicht doppelt so gross ist wie bei einer Doppelbindung. Die dreifache Bindung oder Acetylenbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verhält sich qualitativ ähnlich wie eine Doppelbindung, hat aber geringern Einfluss auf p als diese. Die Grenzwerte p für ein Atom sind verschieden, je nachdem dasselbe direkt am Benzolkern oder erst in einer Seitenkette sich befindet. Tritt Stickstoff in das Molekül einer organischen Verbindung ein, dann ändern sich die Grenzwerte p für C, (H), O.

4. Durch die von mir ausgeführten Rechnungen ist die Drudesche Theorie derart erweitert worden, dass sie der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion und Molekulardispersion ebenbürtig an die Seite tritt. Die Grenzwerte p haben mit der Molekulardispersion die Eigenschaft gemeinsam, dass sie in hohem Grade von der chemischen Zusammensetzung der Substanz abhängig sind, und können ebenso wie die Molekulardispersion zur Prüfung der Reinheit einer Substanz verwendet werden.

Herrn Professor Dr. Ebert spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus dafür, dass er mir die Anregung zur Fortsetzung der Drudeschen Untersuchungen gab.

München, Physikalisches Institut der technischen Hochschule,
Oktober 1907.

Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen.

Von

Max Bodenstein und **Karl Wolgast.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten in strömenden Gasen sind bisher immer ganz analog berechnet worden wie solche, die am ruhenden Material ausgeführt worden sind, indem man dabei als Zeit diejenige annahm, die jedes Gasteilchen in dem erhitzten Teil der Gasleitung zubrachte, wo allein Reaktion stattfand[1]). Nur eine Abänderung ist dabei vorgeschlagen worden: Wegscheider[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Konzentration der reagierenden Gase in den Fällen, wo die Umsetzung mit Volumänderung erfolgt, in spezieller Weise durch Berücksichtigung eben dieser Volumänderung in Rechnung zu setzen sei.

Nun enthält aber die Übertragung der bei den Umsesetzungen in ruhenden Gasen verifizierten Gesetze auf solche der strömenden Gase eine Voraussetzung, die in den meisten Fällen nicht erfüllt ist. Man macht die Annahme, dass die Konzentration der reagierenden Stoffe auch hier nur in dem Masse abnähme, wie sie durch den chemischen Vorgang verbraucht werden, dass also an der Stelle, wo die Gase in den erhitzten Reaktionsraum eintreten, die ihrer ursprünglichen Zusammensetzung entsprechende Anfangskonzentration a herrsche, dass diese dann stetig sinke in dem Masse, als die Gase nach der Austrittsstelle vorrücken und sich dabei umsetzen, und dass sie erst an der Austrittsstelle den Wert $a-x$ erreiche. Nun ist natürlich nicht zu bezweifeln dass unmittelbar beim Eintritt der Konzentration a, und dass beim Austritt die $a-x$ herrscht. Die gleichmässige Abnahme aber von a bis $a-x$ setzt voraus, dass die Gase sich ohne Mischung, gleichsam gelatiniert, durch den erhitzten Raum hindurchschieben, eine Voraus-

---

[1]) Bodenstein, $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ Diese Zeitschr. **29**, 655 (1899).
Hunter, $2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$ Diese Zeitschr. **53**, 441 (1905).
Jellinek, $2\,NO = N_2 + O_2$ Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 229 (1906) u. a.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 577 (1900).

setzung, die bei langen kapillaren Reaktionsräumen und bei erheblicher Strömungsgeschwindigkeit wohl erfüllt ist, bei den häufig benutzten birnenförmigen Erhitzungsräumen aber sicherlich nicht.

In diesen Fällen wird daher die Anfangskonzentration nur in einem verschwindend kleinen Raum in unmittelbarer Nähe der Eintrittsstelle herrschen, gleich dahinter haben sich dem frischen, noch sehr wenig umgesetzten Gase insbesondere durch Konvektion Teile schon länger im Heizraum befindlichen, weiter umgewandelten Gases beigemischt, und die Konzentration dieser Mischung ist durchaus nicht mehr allein durch die gesetzmässig fortschreitende Reaktion bedingt. Eine mathematische Behandlung solcher Vorgänge wird nun natürlich nur noch in dem Grenzfalle möglich sein, wo gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit die Durchmischung so schnell erfolgt, dass im gesamten Reaktionsraum die gleiche Konzentration herrscht, dieselbe, die dann natürlich als Konzentration des austretenden Gases erscheint, $a - x$.

Dann wird sie allerdings sehr einfach. Nehmen wir zunächst den Fall, dass nur ein Stoff reagiert, so wird die absolute Menge[1]) des gebildeten Produktes X, proportional sein der Dauer des Versuchs T, dem Volumen des erhitzten Gefässes v und der Konzentration des Ausgangsstoffes. Diese wieder ist gegeben durch dessen absolute Menge $A - X$ dividiert durch das Volumen V, das diese bei den Bedingungen des Drucks und der Temperatur des Reaktionsgefässes einnahm. Es ist also:

$$X = k \, . \, T \, . \, v \, . \, \frac{A - X}{V}$$

oder:

$$k = \frac{1}{T} \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{X}{A - X}.$$

Sind zwei Stoffe bestimmend für die Geschwindigkeit der Umsetzung — oder ein und derselbe Stoff bei Beteiligung zweier Molekeln —, so haben wir:

$$X = k \, . \, T \, . \, v \, . \, \frac{A - X}{V} \cdot \frac{B - X}{V}, \quad \text{bzw.} \quad X = k \, . \, T \, . \, v \, . \left(\frac{A - X}{V}\right)^2$$

und:

$$k = \frac{1}{T} \cdot \frac{V^2}{v} \cdot \frac{X}{(A - X) \cdot (B - X)} \quad \text{oder:} \quad k = \frac{1}{T} \cdot \frac{V^2}{v} \cdot \frac{X}{(A - X)^2}$$

Diese Gleichungen weichen, wie man sieht, erheblich von den bisher auch für die Umsetzungen in strömenden Gasen benutzten ab. Dass

[1]) Die kleinen Buchstaben a, x usw. bezeichnen in der chemischen Kinetik jetzt fast allgemein Konzentrationen. Da wir hier absolute Mengen in die Rechnung einführen, so haben wir die entsprechenden grossen Buchstaben für diese benutzt.

sie aber unter Umständen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, wollen wir an einem experimentellen Beispiel nachzuweisen versuchen.

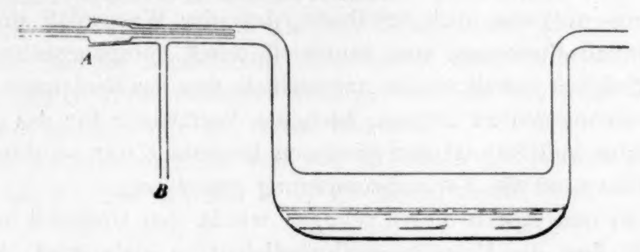
Die Auswahl solcher Beispiele ist nicht sehr gross, da die zu untersuchende Reaktion ohne Störung verlaufen muss. Die Bildung des Jodwasserstoffs versprach, ein geeignetes Beispiel zu sein, auch insofern als sie bei Anwendung ruhender Gase hinlänglich untersucht worden ist. Freilich ist der Umstand, dass sie unvollkommen verläuft, eine unerwünschte Komplikation. Aber diese kann man leicht beseitigen, indem man kleine Jodmengen mit erheblichen Überschüssen von Wasserstoff reagieren lässt, dann wird die Dissociation des Jodwasserstoffs so gut wie vollständig zurückgedrängt, und die Umsetzung verläuft praktisch nur in einem Sinne.

Eine geeignete Versuchsanordnung liess sich leicht konstruieren. Wasserstoff wurde in konstantem Strome — durch Vorschalten von Nernstlampen-Widerständen[1]) — elektrolytisch entwickelt und passierte dann ein mit Jod und Asbest gefülltes Rohr, das in einem Paraffinölbade mit Xylolregulator auf möglichst definierter Temperatur gehalten wurde. Hier belud er sich mit Joddämpfen, deren Tension entsprechend, und trat dann in eine etwa 50 ccm haltende Birne ein, die in einem elektrischen Ofen auf geeignete, mit dem Thermometer gemessene Temperaturen erhitzt wurde. Die Analyse der austretenden Gase ergab dann die für die Berechnung nötigen Data.

Eine leicht zu überwindende Schwierigkeit war dabei die Gefahr, dass sich Jod zwischen dem Jodrohr und dem Ofen, sowie zwischen diesem und dem Analysengefäss kondensieren konnte: sie war durch passende Erwärmung der betreffenden Stellen leicht zu vermeiden. Grössere und zum Teil ganz unerwartete Schwierigkeiten bereitete die Analyse. Natürlich musste bei jedem Versuch vor Beginn der Probenahme der ganze Apparat so lange mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit ausgespült werden, dass der stationäre Zustand sicher erreicht war. Da an der warmen Austrittskapillare ein Hahn nicht anzubringen war, durch dessen Umstellung die Gase plötzlich in die Analysengefässe hätten geführt werden können, so wurde diese Kapillare sehr lang und recht eng gewählt und zu einer Spirale aufgewunden, so dass sie ohne besondern Verschluss eine Mischung mit der Aussenluft verhinderte. Die Gase traten dabei für gewöhnlich durch den am Ende der Kapillare befindlichen Schliff in ein lose über diesen geschobenes Absorptionsgefäss, das dann zum Beginn der Analyse durch

[1]) Vgl. Bodenstein und Pohl, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).

das mit dem passenden Schliffteil versehene Analysengefäss ersetzt wurde. Dabei stellte sich aber heraus, dass in den warm gehaltenen Teilen des letztern eine sehr erhebliche Oxydation des Jodwasserstoffs stattfand, und um diese zu vermeiden, erhielt das Analysiergefäss, die „Ente", die Gestalt nachstehender Figur:



Vor der Benutzung wurde sie von B aus, während A durch einen Stopfen verschlossen war, mit Kohlensäure gefüllt und dann über den mit einer erheblichen Verlängerung versehenen Schliff der Austrittskapillare geschoben, wobei die Fettung des Schliffs sich in befriedigender Weise mit Kopallack ausführen liess. Während der ganzen Probenahme wurde nun ein langsamer Strom von Kohlensäure von B aus durch den Apparat geschickt, der den Jodwasserstoff vor Oxydation schützte[1]) und andrerseits auch verhinderte, dass Jod und Jodwasserstoff an den gefetteten Schliff gelangten, wo sie sonst leicht in undefinierter Weise hätten absorbiert werden können.

Die mit Kohlensäure so ein wenig verdünnten Gase strichen nun in der „Ente" über etwa 20 ccm einer 5%igen Jodkaliumlösung hin, nicht durch dieselbe hindurch. Dies wäre nicht statthaft gewesen, weil sonst mit Beginn der Analyse eine Stauung des Gasstroms und damit eine Änderung des Umsetzungsgrades unvermeidlich gewesen wäre.

Die Beendigung des Versuchs geschah durch plötzliches Wegnehmen der „Ente". Ihr Inhalt ergab dann die Menge des freien Jods durch Titration mit Thiosulfat, und des Jodwasserstoffs durch Anwendung der gleichen Titrierflüssigkeit nach Zusatz von Kaliumjodat zu der durch Kochen von Kohlensäure befreiten Lösung. Für die Messung des Wasserstoffs wäre es nun das nächstliegende gewesen, sie hinter der „Ente" vorzunehmen. Um dabei aber Stauungen des Gasstroms zu vermeiden, hätte es recht komplizierter Vorrichtungen bedurft. Diese liessen sich leicht umgehen dadurch, dass in denselben Stromkreis, der den Versuchswasserstoff entwickelte, eine zweite Elektrolysierzelle eingeschaltet wurde, deren Wasserstoff direkt in eine Bürette, unter

[1]) Wie durch spezielle Messungen ermittelt wurde.

Vermeidung von Druckschwankungen geleitet wurde. Seine Menge war natürlich gleich der des Versuchswasserstoffs, nur liess sich dabei Beginn und Beendigung des Auffangens niemals gleichzeitig mit Beginn und Ende des Versuchs ausführen, so dass eine kleine Umrechnung wegen der nicht ganz gleichen Beobachtungszeiten nötig war.

Wenn wir nun noch erwähnen, dass der Wasserstoff durch erwärmten Palladiumasbest vom Sauerstoff, durch Phosphorpentoxyd von der Feuchtigkeit befreit wurde, und endlich, dass das Reaktionsrohr und, um es anschmelzen zu können, auch das Vorratsrohr für das Jod aus Verbundglas von Schott und Genossen hergestellt war, so dürfte alles Wesentliche über die Versuchsanordnung gesagt sein.

Ob es nun mittels dieser gelingen würde, den Grenzfall zu realisieren, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit so klein wird, dass die Durchmischung der Gase im erhitzten Raum stets eine vollständige ist, das liess sich natürlich nur durch den Versuch entscheiden. Selbstverständlich mussten zu diesem mässige Temperaturen mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit gewählt werden, und es schien nach einigen Vorversuchen, dass bei Temperaturen wenig über 400° wirklich die erwarteten Verhältnisse platzgreifen. Das bei 406, 430 und 440° gewonnene definitive Versuchsmaterial, das wir im folgenden vorlegen, hat dann diese Vermutung völlig bestätigt.

Die Tabellen 1 bis 10 geben zunächst Messungen wieder, die bei 430° ausgeführt worden sind; dabei enthält die erste Kolumne die Nummer des Versuchs, die zweite die absolute Menge des bei der Titration gefundenen freien Jods, die dritte dieselbe Grösse für Jodwasserstoff, beide ausgedrückt in ccm Gas bei 0° und 760 mm. Dann folgt der gemessene Wasserstoff, in derselben Einheit, die Dauer der Messung in Minuten, der Barometerstand während derselben, und schliesslich die nach den dargelegten Gesichtspunkten berechnete Konstante. In der Überschrift ist noch die absolute Erhitzungszeit angegeben, die Zeit, während der jedes Gasteilchen im erhitzten Raum sich befand, sowie der erreichte Umsatz in Prozenten des möglichen, beide Grössen als Mittelwerte jeder Serie.

Die Ermittlung dieser beiden letzten Zahlen (die übrigens in unsere Rechnung nicht eingehen, sondern nur zu einem Überblick über die Versuche dienen sollen) war sehr einfach: der Umsatz ist:

$$\frac{100\,HJ}{J_2 + {}^1/_2\,HJ},$$

die Erhitzungszeit: $$t = \frac{T.v}{V} = \frac{T.v}{\Sigma.(1+\alpha t)},$$

wo T die Dauer des Versuchs, v das Volumen des erhitzten Rohrs und V das der durchgeleiteten Gase ist, dieses natürlich gleich der Summe der gemessenen Gase, auf die Versuchstemperatur reduziert[1]).

Was nun die Konstante k anlangt, so ist die bei einem Versuch sich bildende absolute Menge Jodwasserstoff proportional der Dauer des Versuchs, dem Volumen des erhitzten Gefässes, der Konzentration des Jods und der des Wasserstoffs, diese beiden aber nicht wie üblich mit dem integralen Mittel zwischen Anfangs- und Endwert in die Rechnung eingesetzt, sondern nur mit ihrem Endwert.

Die Endkonzentration von Jod ist, wenn als Einheit die Atmosphäre bei 0°, also ein Mol in 22·42 Litern, gesetzt wird:

$$C_{J_2} = \frac{J_2 . B}{\Sigma . (1 + \alpha t) . 760},$$

die des Wasserstoffs dagegen muss ein wenig anders ermittelt werden. Denn der gemessene Wasserstoff, H_2 in den Tabellen, ist ja nicht derjenige, welcher aus dem erhitzten Rohr austritt, sondern er ist infolge der Entwicklung an einer zweiten Stelle des gleichen Stromkreises gleich der Menge des eintretenden Wasserstoffs. Die Grösse H_2 ist daher, um den in Jodwasserstoff übergegangenen Teil zu vermindern, also die absolute Menge des austretenden Wasserstoffs ist:

$$H_{2\,\text{endlich}} = H_2 - {}^1\!/_2\, HJ\,{}^{2)},$$

seine Konzentration daher:

$$C_{H_2} = \frac{(H_2 - {}^1\!/_2\, HJ) . B}{\Sigma . (1 + \alpha t) . 760}.$$

Es folgt somit für die in einem Versuch gebildete absolute Menge Jodwasserstoff:

$$HJ = k . T . v . C_{H_2} . C_{J_2} = \frac{k . T . v . B^2 . J_2 . (H_2 - {}^1\!/_2\, HJ)}{\Sigma^2 . (1 + \alpha t)^2 . 760^2},$$

und damit für den Proportionalitätsfaktor k:

$$k = \frac{HJ . \Sigma^2 . (1 + \alpha t)^2 . 760^2}{T . v . B^2 . J_2 . (H_2 - {}^1\!/_2\, HJ)}.$$

Die Tabellen 1 bis 8 enthalten nun Versuche, bei denen die Konzentration des Jods einem Dampfdruck von etwa 76 mm entsprach, also

[1]) Von einer Reduktion wegen der geringen Abweichungen des Barometers von 760 mm wurde hier abgesehen, da die Zahl t hier nur zur Orientierung dient.

[2]) Deswegen ist auch der Wert für Σ:

$$H_{2\,\text{endlich}} + HJ + J_2 = (H_{2\,\text{gemessen}} - {}^1\!/_2\, HJ) + HJ + J_2 = H_2 + J_2 + {}^1\!/_2\, HJ.$$

das Jod etwa 10% des ursprünglichen Gases ausmacht. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass bei diesem grossen Wasserstoffüberschuss bei den benutzten Temperaturen im Gleichgewicht etwa 0·3% des Jods unverbunden bleiben, die Reaktion daher praktisch nur im Sinne der Vereinigung der Elemente erfolgt. Die abgeleitete Gleichung beherrscht nun die Reaktion vollständig: die Werte von k zeigen in diesen Tabellen durchaus keinen Gang, sie schwanken allerdings ziemlich stark, aber dies ebenso in den einzelnen Versuchsreihen, die identische Versuche enthalten, wie von einer Reihe zur andern, die Schwankungen beruhen daher auf Versuchsfehlern, die mit unserer nicht mit den äussersten Kautelen hergestellten Versuchsanordnung leider nicht auszuschliessen waren[1])

Tabelle 1. 430°. t = 3·03. Umsatz 11·5%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	12·14	2·70	132·64	20	759	0·211
2	14·44	3·35	165·60	25	759	0·220
3	19·54	5·02	211·62	32	759	0·244
4	25·66	7·00	285·78	43	759	0·260
5	30·34	8·45	331·60	50	760	0·265
	102·12	26·52	1127·24	170	759	0·240

Tabelle 2. 430°. t = 5·15. Umsatz 15·7%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	10·86	3·98	124·47	30	757	0·221
2	13·02	4·52	150·37	36	757	0·211
3	15·52	5·33	175·56	42	757	0·209
4	21·70	7·74	250·74	60	757	0·217
5	25·56	10·48	303·05	72	757	0·253
	86·66	16·05	1004·19	240	757	0·222

Tabelle 3. 430°. t = 7·11. Umsatz 19·7%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	5·70	3·03	71·15	25	755	0·228
2	6·88	3·52	83·91	30	755	0·211
3	8·86	4·11	115·44	40	755	0·196
4	11·34	5·82	138·45	50	756	0·209
5	13·10	6·48	166·81	58	756	0·203
6	14·22	6·52	170·38	62	754	0·189
	60·10	29·48	746·14	265	755	0·205

[1]) Um hierin weiter zu gelangen, hätte es eines als Thermostat ausgebildeten elektrischen Ofens bedurft, auch ganz besonderer Hilfsmittel, um den beiden Wasserstoffströmen gleiche und exakt definierte Geschwindigkeit zu erteilen.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
Tabelle 4. 430°. $t = 18{\cdot}4$. Umsatz 31·9 %.						
1	3·38	3·17	49·10	35	756	0·197
2	6·74	4·51	69·20	50	756	0·197
3	7·68	7·15	108·22	81	757	0·186
	15·80	14·83	226·52	166	756	0·193
Tabelle 5. 430°. $t = 22{\cdot}4$. Umsatz 41·2 %.						
1	1·91	3·46	34·52	40	757	0·242
2	2·02	3·43	36·25	42	756	0·228
3	2·40	3·99	42·48	45	749	0·245
4	2·29	3·98	44·22	51	755	0·211
5	2·98	4·93	51·42	60	757	0·219
	13·60	19·79	208·89	238	755	0·233
Tabelle 6. 430°. $t = 29{\cdot}4$. Umsatz 50·9 %.						
1	1·55	3·03	30·33	45	753	0·204
2	1·62	3·40	31·60	50	752	0·208
3	2·38	5·04	47·81	70	753	0·225
4	2·75	5·90	54·16	80	753	0·227
	8·30	17·38	153·90	245	753	0·215
Tabelle 7. 430°. $t = 36{\cdot}2$. Umsatz 58·5 %.						
1	1·44	4·09	32·52	60	756	0·237
2	1·61	4·49	36·51	67	756	0·231
3	1·80	4·76	39·67	75	756	0·214
4	2·10	5·79	45·13	85	756	0·225
5	2·42	5·63	50·31	90	754	0·199
6	2·29	6·71	53·70	100	756	0·235
	11·78	31·48	257·84	477	756	0·223
Tabelle 8. 430°. $t = 83{\cdot}7$. Umsatz 75·0 %.						
1	1·10	6·13	41·22	180	755	0·205
2	1·30	8·98	56·43	270	755	0·238
3	2·02	11·44	76·80	300	757	0·233
4	2·41	14·29	82·80	360	756	0·221
	6·80	40·84	257·25	1110	756	0·224

Die Umsetzung schreitet in diesen Versuchen von 11 bis 75 % fort — eine Gleichung, die zu Unrecht auf sie angewendet wäre, würde dabei sicherlich keine brauchbaren k-Werte geben. Aber es wurden noch weitere Messungen zur Prüfung angestellt, bei denen die Anfangs-

konzentration des Jods etwa um die Hälfte kleiner genommen wurde, so dass dessen Menge nur noch etwa 5 % des gesamten Gases ausmachte.

Diese Messungen geben die Tabellen 9 und 10 wieder.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
			Tabelle 9.			
		430°.	$t = 14·6$.	Umsatz 38·5%.		
1	2·40	2·87	67·10	48	752	0·240
2	3·10	3·53	93·19	66	761	0·219
3	3·04	3·91	93·94	70	760	0·235
4	3·74	4·77	100·44	72	751	0·243
5	3·66	4·81	109·88	82	760	0·241
	15·98	19·99	464·55	338	759	0·238
			Tabelle 10.			
		430°.	$t = 27·1$.	Umsatz 63·0%.		
1	1·44	4·46	63·84	120	758	0·237
2	1·96	6·71	69·16	130	753	0·263
3	1·74	5·99	82·60	151	759	0·267
	5·14	17·16	215·60	401	757	0·255

Auch hier stimmen die k-Werte unter sich befriedigend überein. Vergleicht man ihr Mittel 0·244 mit dem der Serien 1 bis 8, das 0·219 beträgt, so ist die Differenz nicht gerade klein, aber immer noch innerhalb der auch in den einzelnen Reihen vorkommenden Abweichungen, so dass auch diese Messungen die Brauchbarkeit unseres Rechnungsmodus bestätigen.

Es ist nun interessant, diesem die übliche Berechnungsweise gegenüberzustellen, also unsere Messungen darzustellen nach der Gleichung:

$$dx/dt = k_1 . (a-x)(b-x), \qquad k_1 = \frac{1}{(a-b)t} \cdot \ln \frac{b.(a-x)}{a.(b-x)},$$

wie das in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Tabelle A.

Serie	J_2 anf.	t	% Umsatz	k_1 alt	k neu
1	10%	3·03	11·5	0·240	0·240
2	„	5·15	15·7	0·209	0·222
3	„	7·11	19·7	0·186	0·205
4	„	18·4	31·9	0·152	0·193
5	„	22·4	41·2	0·150	0·233
6	„	29·4	50·9	0·146	0·215
7	„	36·2	58·5	0·143	0·223
8	„	83·7	75·0	0·101	0·224
9	5%	14·6	38·5	0·148	0·238
10	„	37·1	63·0	0·150	0·255

Die alten k_1-Werte zeigen mit dem Fortschreiten der Reaktion einen sehr starken Abfall — es ist unverkennbar, dass die ihnen zugrunde liegende Gleichung ungeeignet ist zur Beschreibung des Vorgangs.

Aber noch etwas anderes folgt aus dieser Zusammenstellung. Bei geringem Umsatz sind beide k-Werte identisch, und das erscheint natürlich, da beide durch Division desselben Umsatzes durch die hier wenig voneinander verschiedenen mittlern, bzw. Endkonzentrationen entstanden sind. Aber diese Identität ist doch nur möglich, wenn unsere k nicht bloss ein Proportionalitätsfaktor ist, als welchen wir sie bisher behandelt haben, sondern wenn sie die gleichen Dimensionen besitzt, wie eine Geschwindigkeitskonstante.

Und das ist tatsächlich der Fall. Nach unserer Gleichung ist k die in der Minute im Raume eines Kubikzentimeters gebildete Anzahl Kubikzentimeter (0°, 760 mm) gasförmiger Jodwasserstoff, vorausgesetzt, dass in diesem Raum Wasserstoff und Joddampf die Konzentration eine Atmosphäre (0°) besitzen. Kubikzentimeter Gas pro Raumeinheit ist aber eine Konzentration, und unser k gibt die Zunahme der Konzentration des Jodwasserstoffs pro Minute an, ist also die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Jodwasserstoffs, bezogen auf die Zunahme der Konzentration dieses Gases, dieselbe Grösse, welche k_1 in der Gleichung $dx/dt = k_1.(a-x)(b-x)$ darstellt. Allerdings mit einer kleinen Einschränkung: dies k_1 bezieht sich auf die Abnahme der Konzentration des Jods oder des Wasserstoffs, und da für $1 H_2$, bzw. $1 J_2$, das verschwindet, $2 HJ$ auftreten, so muss diese k_1 nur halb so gross sein, wie die entsprechende auf den auftretenden Jodwasserstoff bezogene Konstante. Demgemäss wären die k_1-Werte der letzten Gleichung zum Vergleich mit 2 zu multiplizieren. Dies ist bereits in obiger Tabelle geschehen, und so kommt dort die Identität beider k-Werte bei geringem Umsatz zum Ausdruck.

Wenn aber nun unser k die wahre Geschwindigkeitskonstante der Jodwasserstoffbildung ist, so muss sie auch übereinstimmen mit den Messungen, die der eine von uns vor längerer Zeit ausgeführt hat[1]). Auch das ist der Fall. Die in jener Arbeit mitgeteilte Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Temperatur führt für 430° zu dem Wert:

$$k = 0{\cdot}250,$$

während der Mittelwert der oben mitgeteilten Messungen:

$$k = 0{\cdot}225$$

beträgt. Die Differenz ist in Anbetracht der vollkommenen Unabhängig-

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 295 (1899).

keit beider Bestimmungen winzig, sie entspricht einer Temperaturunsicherheit von 1° — und die ist sehr wohl anzunehmen.

Wir haben dann unsere Messungen noch auf ein paar weitere Temperaturen ausgedehnt, und obschon diese Versuche nichts wesentlich Neues bieten, so seien sie doch als Bestätigung der bei 430° ausgeführten mitgeteilt. Die Tabellen 11 bis 18 bringen das Material, das keiner weitern Erläuterung bedarf.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
			Tabelle 11.			
		440°.	t = 5·54.	Umsatz 23·9 %.		
1	8·04	5·12	102·42	30	753	0·334
2	16·38	10·23	205·68	60	752	0·330
	24·42	15·35	308·10	90	753	0·332
			Tabelle 12.			
		440°.	t = 8·83.	Umsatz 38·7 %.		
1	4·16	5·01	70·72	40	751	0·331
2	7·06	9·18	112·71	65	752	0·353
	11·22	14·19	183·43	105	752	0·342
			Tabelle 13.			
		440°.	t = 13·7.	Umsatz 44·3 %.		
1	2·38	3·66	41·49	30	753	0·333
2	2·56	4·25	48·86	35	748	0·363
3	2·24	3·29	54·52	40	752	0·307
4	4·04	6·35	70·85	50	748	0·350
5	4·58	7·53	84·30	60	754	0·303
	15·80	25·08	300·02	215	751	0·343
			Tabelle 14.			
		440°.	t = 28·7.	Umsatz 59·7 %.		
1	1·52	4·81	39·66	60	756	0·327
2	1·84	5·39	45·99	70	756	0·299
3	1·98	6·35	55·57	81	756	0·328
4	2·23	7·23	58·86	90	755	0·318
	7·64	23·87	200·08	301	756	0·329
			Tabelle 15.			
		406°.	t = 11·8.	Umsatz 11·0 %.		
1	11·84	2·92	130·96	80	763	0·0537
2	13·78	3·24	154·98	90	761	0·0537
3	15·56	3·73	172·30	100	760	0·0552
4	15·62	4·14	203·28	120	762	0·0585
	56·80	14·03	661·52	390	762	0·0552

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k

Tabelle 16.

406°. $t = 15{\cdot}1$. Umsatz 12·9%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	7·20	2·14	77·90	61	753	0·0528
2	7·62	2·14	86·25	65	761	0·0531
3	8·36	2·80	94·43	70	761	0·0621
4	9·54	3·17	110·41	85	756	0·0603
5	10·44	2·99	114·39	90	756	0·0505
6	11·56	3·15	134·84	102	754	0·0489
7	13·74	3·60	152·95	115	760	0·0482
8	14·46	4·50	163·32	120	753	0·0588
	82·92	24·49	934·49	708	756	0·0542

Tabelle 17.

406°. $t = 18{\cdot}4$. Umsatz 16·2%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	5·72	1·81	66·24	60	754	0·0484
2	6·06	2·00	71·95	65	760	0·0492
3	6·46	2·13	76·86	70	753	0·0492
4	7·54	2·39	86·76	82	753	0·0454
	25·78	8·33	301·81	277	756	0·0478

Tabelle 18.

406°. $t = 36{\cdot}3$. Umsatz 33·8%.

Nr.	J_2	HJ	H_2	T	B	k
1	5·20	3·70	69·12	125	759	0·0557
2	5·52	3·96	76·02	140	759	0·0548
3	6·91	4·51	84·51	152	759	0·0572
	16·91	12·17	229·65	417	759	0·0559

Auch diese Messungen ergeben also nach unserer Gleichung berechnet sehr befriedigende k-Werte, und auch diese letztern stimmen mit den an ruhenden Gasen früher ermittelten ganz wohl überein, denn für 440° ist das Mittel aus unsern Messungen 0·336, jene ergaben 0·362, für 406° erhalten wir 0·0535 gegen 0·0668. Die Differenzen entsprechen Fehlern in der Temperatur von 1, bzw. 3°, der letztere etwas gross, aber keineswegs unmöglich.

Wir können daher als Resultat unserer Versuche ansehen, dass für die allmähliche Vereinigung der beiden Elemente bei der benutzten Versuchsanordnung, nicht die integral mittlere Konzentration der reagierenden Stoffe massgebend ist, sondern die Endkonzentration derselben, weil infolge der Durchmischung der Gase im Reaktionsraume überall diese letztere herrscht, weil die Durchmischung ein gesetzmässiges Konzentrationsgefälle von der Eintrittsstelle bis zu der des Austritts nicht aufkommen lässt.

Natürlich wird man dies Resultat verallgemeinern können: immer, wenn zur Durchmischung der Gase hinreichend Gelegenheit geboten ist, muss die Umsetzung der unserigen analog verlaufen. Diese Bedingung wird nicht erfüllt sein in engen Kapillaren und bei grossen Strömungsgeschwindigkeiten, aber schon bei mittlern Werten der letztern tritt bei geeigneter Form der Reaktionsgefässe unser Fall ein, denn bei unsern Messungen bei 440° zählt die Erhitzungszeit nur nach einzelnen Minuten, die Strömungsgeschwindigkeit ist also keineswegs sehr klein.

Wir haben daher das in der Literatur vorhandene Material durchgesehen, um dort vielleicht weitere Bespiele zu finden, aber mit recht mässiger Ausbeute. Die Beobachtungen, die der eine von uns über die allmähliche Vereinigung von Knallgas mitgeteilt hat[1]), sind zur Hälfte in einer engen Kapillarrohrschlange (Rohr II) ausgeführt worden, kommen daher für uns sicherlich nicht in Betracht. Die andern Versuchsreihen benutzten ein etwa 1·5 cm weites und 2 × 20 cm langes *U*-Rohr, auch nicht besonders günstig für die Durchmischung der Gase. Da nun die dort gegebene Berechnung, insbesondere nach der von Wegscheider[2]) an ihr angebrachten Korrektur das Versuchsmaterial befriedigend wiedergibt, so erschien eine Neuberechnung zwecklos.

Eine Untersuchung von Hunter[3]) über den Zerfall des Stickstoffoxyduls ist ebenfalls nach analoger Methode ausgeführt worden, mit einer der unserigen ähnlichen Birne. Aber die bei drei Temperaturen durchgeführten drei Versuchsreihen, die er mitteilt, bewegen sich jedesmal in sehr engen Grenzen des Umsatzes, von 1 × 13 bis 5%, von 16·84 bis 35·55% und von 60·38 bis 77·54%. Da macht es dann wenig aus, ob man jedesmal mit der mittlern Konzentration des Gases oder mit der Endkonzentration desselben rechnet, die von ihm ausgeführten Konstanten würden für die niedrigste Temperatur gar nicht, für die mittlere ein wenig und für die höchste merklich erhöht werden, aber alle innerhalb jeder Serie in gleicher Weise, so dass diese Änderungen nicht bemerkbar wären.

Von v. Wartenberg[4]) sind einige gelegentliche Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Bildung von Wasserdampf und von Kohlensäure gemacht worden, sie werden aber durch unsere Betrachtungen gar nicht berührt, denn die Durchströmungsgeschwindigkeiten sind bei ihnen ausserordentlich gross, die Erhitzungszeiten zählen nach hundertel

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 665 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 577 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **53**, 441 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **56**, 514 (1906).

Minuten, und das gleiche gilt auch von den Beobachtungen von Raschig[1]) sowie von Lunge und Berl[2]) über die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff, wo die Reaktion nach 1·67 Sekunden zur Hälfte abgelaufen ist.

So bleibt von der uns bekannten Literatur nur eine Arbeit von Jellinek[3]) über die Geschwindigkeit der Spaltung von Stickoxyd, die einige Ausbeute ergab. In der von ihm auf Seite 246 gegebenen Tabelle 2 finden sich unter Nr. 15 bis 19 einige Versuche, bei denen die Umsetzung in erheblichem Masse allmählich fortschreitet, von 2·6 bis 12·5%. Da die Messungen mit einer der unserigen völlig analogen Anordnung ausgeführt wurden, da ferner die Erhitzungszeiten in der gleichen Grössenordnung sich bewegen, wie die unserigen, so war eine Anwendbarkeit unserer Gleichung zu erwarten. In der Tat fallen die von ihm nach der integrierten Gleichung der zweiten Ordnung berechneten k-Werte mit dem Fortschreiten der Reaktion sehr erheblich, und dieser Fall wird, wenn auch nicht aufgehoben, so doch stark vermindert nach unserer Berechnungsweise. Es ergeben die betreffenden Versuche:

	15	16	17	18	19
nach Jellinek $k =$	569	538	508	375	397
nach uns $k =$	565	538	535	415	454

und der zugehörige Versuch 14 — mit anderer Anfangskonzentration — ergibt:

$$k_{\text{Jellinek}} = 461, \; k_{\text{wir}} = 522.$$

Selbsverständlich wird hierdurch das Hauptergebnis der Tabelle, dass die Reaktion eine der zweiten Ordnung ist, nicht modifiziert: die Potenz, mit der die Konzentration der reagierenden Stoffe in die Rechnung eingeht, bleibt natürlich dieselbe, nur der Zahlenwert der letztern selbst wird ein wenig geändert.

Eine zweite Serie von Versuchen, welche das allmähliche Fortschreiten der Reaktion bei gleicher Anfangskonzentration zum Gegenstand haben, findet sich auf 257 der Arbeit. Aber hier — bei 1606° — handelt es sich um sehr schnelle Gasströme, die Erhitzungszeiten betragen 0·2 bis 0·8 Minuten, und so ergibt die integrale Berechnungsweise leidliche, die unserige stark steigende k-Werte, auf deren Anführung daher verzichtet werden kann.

Somit liefert die vorhandene Literatur wenige Beispiele, die in unserem Sinne verwendbar wären. Doch mag hier verwiesen werden

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1281 (1905).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 807 (1906) und **20**, 1713 (1907).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 299 (1906).

auf analoge Beobachtungen, am Kohlenoxychlorid, die fast gleichzeitig mit der Ausführung der beschriebenen Versuche gemacht wurden, und die in der folgenden Abhandlung S. 441 mitgeteilt sind.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann daher gelten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in strömenden Gasen im allgemeinen nicht beherrscht wird von den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen Kinetik, dass vielmehr in den Reaktionsräumen, sofern diese nicht besonders ungünstig geformt sind, oder die Strömungsgeschwindigkeit nicht besonders gross ist, eine gleichmässige Durchmischung der Gase stattfindet, und dass deswegen die hierdurch bedingte Konzentration, die als Endkonzentration zur Messung gelangt, massgebend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht das integrale Mittel zwischen Anfangs- und Endkonzentration.

Berlin, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Dissociation des Kohlenoxychlorids.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Max Bodenstein und George Dunant.

(Mit 1 Figur im Text.)

Über die Beständigkeit des Kohlenoxychlorids, des Phosgens, finden sich in der Literatur keine recht bestimmten Angaben. Aus der Bildungswärme, die für die Reaktion $CO + Cl_2 = COCl_2$ nach Berthelot 18800, nach Thomsen 26140 cal. beträgt[1]), ergibt die Theorie von Nernst[2]) in der vereinfachten Form, die später Brill[3]) an vielen Beispielen mit Erfolg benutzte, dass ein Dissociationsgrad von 50% bei einer Temperatur in der Gegend von etwa 550° absolut oder 270° statthaben sollte. Dem widersprechen zahlreiche Angaben über Bildungsweisen der Verbindung[4]), die Temperaturen von 350° und dergleichen, auch Rotglut, ja sogar die Temperatur des elektrischen Flammenbogenofens[5]) als geeignet hinstellen. Es erschien daher lohnend, die Bildung des Kohlenoxychlorids aus seinen Elementen und seine Zersetzung zu untersuchen, zumal besondere experimentelle Schwierigkeiten dabei kaum zu erwarten waren.

Vorversuche ergaben, dass Kohlenoxychlorid, durch eine im elektrischen Ofen auf etwa 800° erhitzte Porzellanbirne mit kapillarem Austrittrohr in mässigem Strome geleitet, vollständig in seine Komponenten zerfällt, und dass bei etwa 500 bis 600° die Bildung der

---

[1]) Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. II, 1, 384.

[2]) Ber. d. Göttinger Akademie 1906. 1. Die von Brill später benutzte Näherungsgleichung befindet sich S. 31.

[3]) Diese Zeitschr. 57, 721 (1907).

[4]) Dammer, loc. cit. S. 383.

[5]) Michalske, Am. Pat. 808100 [Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1775 (1906)] macht die Angabe, dass im elektrischen Ofen Phosgen darzustellen sei nach der Gleichung:

$$2\,CaO + 2\,CaCl_2 + 10\,C = 4\,CaC_2 + 2\,COCl_2,$$

die eine ganz unwahrscheinliche Beständigkeit der Verbindung voraussetzen würde.

Verbindung aus Kohlenoxyd und Chlor, sowie ihr Zerfall mit einer geeigneten Geschwindigkeit erfolgen, so dass eine Messung der sich einstellenden Gleichgewichtszustände bequem ausführbar erschien.

Diese wurde nun in folgender Weise vorgenommen. Kohlenoxychlorid, in flüssiger Form von Kahlbaum bezogen, wurde in eine kleine gläserne Bombe hinüberdestilliert, die durch einen Hahn verschliessbar war und hinter diesem eine sehr enge Kapillare trug. Der Hahn wurde entweder ganz geöffnet oder ganz geschlossen, die Geschwindigkeit des Gasstroms war dann durch die Kapillare bestimmt und konnte dadurch beliebig variiert werden, dass das Glasrohr mit dem flüssigen Phosgen in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur gestellt wurde und so sein Dampfdruck auf einen geeigneten Wert gebracht wurde. Der Strom von Kohlenoxychlorid trat nun entweder direkt in die erhitzte Birne ein — bei den Zersetzungsversuchen —, oder er passierte zunächst eine auf 800° geheizte Birne, zerfiel hierbei vollständig in Kohlenoxyd und Chlor und führte nun in der mässig erhitzten Birne zu einer teilweisen Regeneration der Verbindung — Bildungsversuche.

Die Analyse der austretenden Gase wurde in der Weise ausgeführt, dass sie durch Jodkaliumlösung strichen. Chlor gibt dabei freies Jod, das durch Thiosulfat titriert wurde, Kohlenoxychlorid wird hydrolysiert — $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl$ — und liefert Salzsäure, die, nach Wegkochen der Kohlensäure aus der mit Thiosulfat entfärbten Flüssigkeit, mit Baryt und Phenolphtaleïn oder auch nach Zusatz von Kaliumjodat ebenfalls durch Thiosulfat ermittelt wurde. Besondere Messungen ergaben, dass in dem vorgelegten Jodkalium alles ausser Kohlenoxyd absorbiert wurde, sowie, dass das freie Kohlenoxyd, in einer Bürette aufgefangen, dem freien Chlor tatsächlich äquivalent war, dass also diese einfache Analysenmethode vollkommen genügte.

Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Platin-Rhodium-Thermoelements gemessen, das in einem engen Porzellanrohr im Innern der Birne sich befand[1]). Dass das beobachtete Gleichgewicht der gemessenen Temperatur entsprach, dass also im weiten Teil der Birne der Endzustand erreicht wurde, ohne dass in der Austrittskapillare eine merkliche Verschiebung desselben eintrat, das ergab sich aus den ebenfalls ausgeführten und unten kurz mitzuteilenden orientierenden Messungen der

---

[1]) Die Anordnung von Ofen, Birne, Thermoelement usw. war eine im Nernstschen Institut vielfach bewährte. Eine Beschreibung gibt Matthew A. Hunter, Diese Zeitschr. **53**, 441 (1905).

Reaktionsgeschwindigkeit. Die Richtigkeit der Temperaturangaben wurde durch Vergleich mit einem geeichten Thermoelement gewährleistet.

Die Ergebnisse der so angestellten Messungen finden sich in den folgenden Tabellen. Diese bringen unter T die Dauer der Versuche in Minuten, unter Cl_2 das gefundene Chlor ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat, d. h. in Molen $/ 2 . 10^4$, unter $COCl_2$ das Kohlenoxychlorid in derselben Einheit, unter t die wirkliche Erhitzungszeit in Minuten — Dauer des Versuchs $\times$ Volumen des Gefässes dividiert durch das durchgegangene Gasvolumen $t = \frac{T . v . 20000}{(COCl_2 + Cl_2 + CO)RT}$ — und unter D den Dissociationsgrad in Prozenten — $D = 100\, Cl_2 / COCl_2 + Cl_2$.

Tabelle 1.

603°. Zersetzung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	13	21·87	1·99	2·17	91·7
2	17	20·17	1·82	3·06	92·1
3	25	21·36	2·22	4·24	90·6
4	25	20·11	1·87	4·53	91·3

Tabelle 2.

603°. Bildung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	20	26·14	2·67	2·77	90·7
2	20	26·08	2·67	2·79	90·7

Tabelle 3.

553°. Zersetzung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	8	23·69	13·52	1·06	63·7
2	8·5	24·04	12·90	1·12	66·6
3	10	10·11	8·75	1·65	69·7
4	10	15·97	6·08	2·13	72·4
5	12	16·87	6·02	2·44	73·7
6	20	28·75	9·26	2·43	75·6
7	12	15·74	5·23	2·64	75·1
8	20	21·42	5·91	3·33	76·6
9	32	19·09	5·40	5·94	77·9
10	120	16·19	4·60	26·24	77·9

Tabelle 4.

553°. Bildung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	13	21·14	4·37	2·26	82·9
2	10	14·49	3·18	2·52	82·0
3	25	22·73	4·60	4·04	83·2
4	24	18·35	4·09	5·98	81·8

Tabelle 5.

503°. Zersetzung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	8	11·61	26·47	1·38	30·5
2	20	22·78	48·05	1·84	32·2
3	10	11·17	23·64	1·88	32·1
4	20	17·31	21·02	3·10	45·2
5	15	12·85	15·00	3·18	46·2
6	25	13·08	11·50	5·70	53·2
7	25	13·42	10·85	5·70	55·3
8	120	16·67	9·60	24·05	63·5
9	45	6·09	3·43	24·82	64·0

Tabelle 6.

503°. Bildung.

Nr.	T	Cl_2	$COCl_2$	t	D
1	9	49·51	7·59	0·72	86·7
2	8	33·79	6·73	0·94	83·4
3	10	35·48	6·61	1·11	84·3
4	12	35·48	7·85	1·31	81·9
5	12	34·80	8·04	1·32	81·2
6	10	28·75	6·31	1·35	82·0
7	12	28·02	6·90	1·64	80·2
8	12	28·02	6·97	1·64	80·1
9	15	18·83	6·19	2·94	75·2
10	30	20·64	7·92	5·25	72·3
11	30	19·88	7·56	5·46	72·5
12	80	18·14	7·90	15·58	69·7

In den Tabellen 1 und 2, bei 603°, ist der Gleichgewichtszustand von beiden Seiten praktisch erreicht, bei den andern beiden Temperaturen führen die Messungen, ebenfalls von beiden Seiten, hinreichend an ihn heran, so dass man seine Lage interpolieren kann; wir erhalten so als Gleichgewichtswerte 91, 80 und 67% Dissociation. Die Gleichgewichtskonstante, zunächst unter Verwendung der Partialdrucke berechnet, ist:

$$K_p = \frac{p_{COCl_2}}{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}} = \frac{p_{COCl_2}}{p^2_{Cl_2}} = \frac{(100 - D).(100 + D)}{D^2},$$

während die wirkliche Gleichgewichtskonstante, bezogen auf die Konzentrationen in Molen pro Liter den Wert:

$$K_C = \frac{p_{COCl_2} . RT}{p^2_{Cl_2}} = \frac{(100^2 - D^2).RT}{D^2}$$

besitzt.

Aus diesen K-Werten kann man dann in bekannter Weise die Wärmetönung der Reaktion $CO + Cl_2 = COCl_2 + q$ berechnen und erhält so die folgende

Tabelle 7.

	D	K_p	K_c	q	q Mittel
503°	67%	1·227	78·2	19210	22880
553	80	0·560	38·0	26550	
603	91	0·208	15·0		

Wenn wir nun dieses Resultat vergleichen wollen mit dem, welches wir nach der Theorie von Nernst erwarten sollten, so können wir dies mangels genauer Kenntnisse der Dampfdrucke und der spezifischen Wärme des Kohlenoxychlorids nur mittels der Näherungsformel[1]) ausführen:

$$\log \frac{1-x^2}{x^2 P} = -\frac{q}{4{\cdot}571\,T} - 1{\cdot}75 \log T + \Sigma \nu C$$

— x der Dissociationsgrad, $\Sigma \nu C$ die algebraische Summe der „chemischen Konstanten" des zerfallenden Stoffes und seiner Dissociationsprodukte, die erfahrungsgemäss stets sehr nahe gleich —3 ist. Die Gleichung gestattet, aus der Wärmetönung allein die Temperatur zu berechnen, bei der unter irgend einem Druck, etwa dem einer Atmosphäre, eine Verbindung, die bei der Spaltung aus einer Molekel zwei liefert, zu irgend einem Bruchteil z. B. zur Hälfte zerfallen ist.

Brill hat eine solche Tabelle berechnet, und in diese Tabelle würden sich unsere Messungen, die durch eine mässige Extrapolation eine hälftige Dissociation bei 460° ergeben, exakt einordnen, wenn die Wärmetönung 28730 kal. betrüge. Die in unserer Tabelle 7 aufgeführten Wärmetönungen sind 19210 und 26550, die von Berthelot und Thomsen gemessenen 18800 und 26140 kal., so dass, soweit das bei der Unsicherheit dieser Werte gesagt werden kann, unsere Beobachtungen befriedigend mit der Theorie von Nernst übereinstimmen.

Die oben mitgeteilten Tabellen enthalten nun aber auch Messungen, welche insbesondere bei der niedrigsten Versuchstemperatur die allmähliche Erreichung des Gleichgewichts zu verfolgen gestatten, und wenn diese auch nicht sehr zahlreich und nicht sehr exakt sind, so möge doch die bei 503° ausgeführte ziemlich umfangreiche Serie benutzt werden, um zu zeigen, dass die in der vorigen Abhandlung[2]) dargelegte Berechnungsart zur Darstellung solcher Vorgänge in strömenden Gasen auch hier geeigneter ist als die bisher benutzte.

Es ist in unserm Falle zu erwarten, dass die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

---

[1]) **Nernst**, loc. cit. S. 31; **Brill**, loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **61**, 422 (**1907**).

$$Cl_2 = T.v.[k_1 p_{COCl_2} - k_2 p^2_{Cl_2}]; \quad k_1 v = \frac{Cl_2}{T.(p_{COCl_2} - p^2_{Cl_2}.k_2/k_1)}$$

und die Bildung des Phosgens nach:

$$COCl_2 = T.v.[k_2 p^2_{Cl_2} - k_1.p_{COCl_2}]; \quad k_2 v = \frac{COCl_2}{T.(p^2_{Cl_2} - p_{COCl_2}.k_1/k_2)},$$

wo Cl_2 und $COCl_2$ die im austretenden Gase ermittelten absoluten Mengen Chlor, bzw. Phosgen bedeuten (ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-norm. Titrierflüssigkeit, das ist in Molen / 2.10^{-4}), T die Dauer des Versuchs, v das Volumen des Gefässes (27 ccm) und p_{COCl_2}, bzw. p_{Cl_2} die Partialdrucke der beiden Gase im austretenden Gasgemisch, und wo k_2/k_1 wie üblich aus dem Gleichgewicht abzuleiten ist.

Tabelle 8.

503°. Zersetzung.

Nr.	t	$k_1 v$	$[k_1 v]$	t_1	$[t_1]$
1	1·38	3·06	4·87	0·101	0·161
2	1·84	2·58	3·46	0·084	0·117
3	1·88	2·51	3·60	0·088	0·122
4	3·10	3·34	4·01	0·136	0·166
5	3·18	3·43	4·09	0·137	0·167
6	5·70	3·19	3·51	0·115	0·136
7	5·70	4·04	4·44	0·145	0·160
8	24·05	3·66	3·73	0·075	0·079
9	24·82	4·37	4·46	0·078	0·080
		Mittel	4·02		

Tabelle 9.

503°. Bildung.

Nr.	t	$k_2 v$	t_2
1	0·72	5·17	1·67
2	0·94	6·32	1·73
3	1·11	4·72	1·31
4	1·31	5·35	1·37
5	1·32	5·78	1·44
6	1·35	5·18	1·31
7	1·64	5·32	1·29
8	1·64	5·39	1·28
9	2·94	5·98	1·05
10	5·25	5·86	0·74
11	1·46	5·36	0·71
12	15·58	4·20	0·34
	Mittel	5·49	

Die Werte für $k_1.v$ und $k_2.v$ finden sich in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt, aus den Messungen der Tabellen 5 und 6 berechnet.

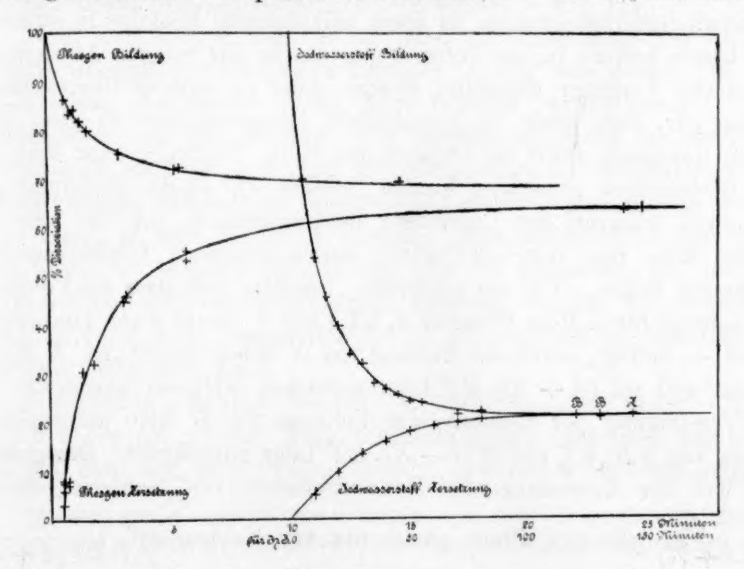
Dabei erkennt man sofort, dass die Werte der Bildungsversuche so gut konstant sind, wie man bei der mässigen Genauigkeit der Messungen nur irgend erwarten kann. Bei der Zersetzung des Phosgens ist das nicht der Fall, vielmehr steigen die Zahlen nicht unerheblich mit dem Fortschreiten der Reaktion. Der Grund hierfür liegt zweifellos in einer Unregelmässigkeit, die im Anfang der Reaktion statthat, und die wir beobachteten, als wir versuchten, mit grössern Strömungsgeschwindigkeiten zu arbeiten, um auch Versuche mit geringerm Umsatz zu erhalten. Dabei zeigte es sich, dass die Umsetzung nicht mit der Zeit $t = 0$ beginnt, sondern erst etwas später, zu einer Zeit, die einer wirklichen Erhitzungszeit von etwa 0·5 Min. entspricht. Denn wir erhielten bei einer wahren Erhitzungszeit von:

$t =$ 0·57 0·57 0·59 0·65 0·80 0·82 Minuten

einen Umsatz von:

3·01 6·73 7·50 7·81 7·16 7·86 %,

während eine lineare Interpolation zwischen $t = 0$, $x = 0$ und dem ersten gemessenen Wertepaar $t = 1·38$ Min., $x = 30·5$ % auf die Zahl



17 % führen würde. Die obige Kurve lässt am besten diese Tatsache erkennen [1]).

[1]) Einige orientierende Messungen bei 450° zeigten die gleiche Erscheinung; der Zeitverlust war hier entsprechend grösser, etwa 1·3 Minute. Diese Vergrösserung schliesst die Annahme einer Anwärmungsperiode völlig aus.

Worauf sie beruht, ist nicht anzugeben. Die nächste Annahme, dass eine gewisse Anwärmungszeit für die Gase nötig sei, ist abzuweisen: die Zeit von $^1/_2$ Minute, welche der Reaktion nach dem Verlauf der Kurve verloren geht, ist viel zu gross, als dass sie in diesem Sinne gedeutet werden könnte. Wahrscheinlich ist die Annahme von einer Art Autokatalyse; — gleichgültig aber, was der Grund des Zeitverlustes ist, er ist eine Tatsache, und wir müssen ihm Rechnung tragen, indem wir die beobachteten Erhitzungszeiten um einen entsprechenden Betrag kürzen. Tun wir dieses, indem wir für die Dauer des Versuchs nicht T, sondern $T.\frac{t - 0{\cdot}5}{t}$ einsetzen, so erhalten wir in Tabelle 8 die Werte $[k_1 . v]$, die nun eine ebenso befriedigende Konstanz zeigen wie die von $k_2 . v$ in Tabelle 9.

Natürlich muss auch das Verhältnis der beiden k-Werte dasselbe sein, welches sich aus den Gleichgewichtsmessungen für K_p ergibt. Auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend: K_p ist gleich 1·227 (siehe S. 441), k_2 / k_1 ist gleich 1·37.

Sonach fügen sich auch die Ergebnisse dieser mehr gelegentlichen Geschwindigkeitsmessungen an einer umkehrbaren Reaktion in strömenden Gasen bestens in das Schema ein, das in der vorigen Abhandlung für solche Vorgänge abgeleitet wurde. Aber zu unserer Überraschung fanden wir, dass auch die gewöhnliche Berechnungsart zu ganz leidlichen Resultaten führt im vorliegenden Falle. Natürlich kann hier nur mit Gleichungen gerechnet werden, welche die starke Änderung des Volumens während der Umsetzung berücksichtigen, die also den für solche Fälle von Wegscheider[1]) hervorgehobenen Gesichtspunkten Rechnung tragen. Um sie abzuleiten, beachten wir, dass das Volumen, das anfangs für A Mole Phosgen $A.RT$ Liter — unter einer Atmosphäre Druck — beträgt, durch die Bildung von X Molen Chlor und X Molen Kohlenoxyd auf $(A + X).RT$ Liter anwächst, während umgekehrt bei der Vereinigung der Elemente das Volumen für B Mole anfänglichen Chlors von $2B.RT$ auf $(2B - X).RT$ Liter zurückgeht. Demgemäss sind bei der Zersetzung die Konzentrationen von Kohlenoxychlorid $\frac{A - X}{RT(A + X)}$, die von Chlor, gleich der von Kohlenoxyd, $\frac{X}{RT(A + X)}$, und umgekehrt bei der Bildung die von Chlor, bzw. Kohlenoxyd, $\frac{B - X}{RT(2B - X)}$, die von Phosgen, $\frac{X}{RT(2B - X)}$. So erhalten wir die beiden Geschwindigkeitsgleichungen:

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 577 (1900).

$$1.\quad \frac{dX / 1\,\text{Liter}}{dt} = k_1 \cdot \frac{A - X}{RT(A + X)} - k_2 \frac{X^2}{R^2 T^2 (A + X)^2},$$

$$2.\quad \frac{dX / 1\,\text{Liter}}{dt} = k_2 \cdot \frac{(B - X)^2}{R^2 T^2 (2B - X)^2} - k_1 \frac{X}{RT(2B - X)},$$

wo A, B und X die absolute Zahl Mole der betreffenden Stoffe darstellen.

Die Integration der Gleichungen[1]) ergibt:

$$1.\quad \mathfrak{k}_1 = \frac{k_1}{\xi_1^2} = -\frac{X}{A} + \frac{2{\cdot}3}{2\xi_1} \cdot \left[(\xi_1 - 1)^2 \log \frac{\xi_1 - X/A}{\xi_1} + (\xi_1 + 1)^2 \log \frac{\xi_1}{\xi_1 - X/A} \right],$$

$$2.\quad \mathfrak{k}_2 = \frac{2k_2}{(2\xi_1 - \xi_2^2)} = \frac{X}{B} + \frac{2{\cdot}3}{2(1 - \xi_2)} \cdot \left[\xi_2^2 \cdot \log \frac{2 - \xi_2 - X/B}{2 - \xi_2} + (2 - \xi_2)^2 \log \frac{\xi_2}{\xi_2 - X/B} \right]$$ [2]) [3]).

Die Werte von $\mathfrak{k}_1$ und $\mathfrak{k}_2$ sind nun ebenfalls in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt, und zwar in Tabelle 8 auch die unter Berücksichtigung der oben erwähnten Zeitkorrektion berechneten Werte, $[\mathfrak{k}_1]$.

Diese sind nun in der Tat bis nahe zur Erreichung des Gleichgewichts ebenfalls einigermassen konstant — was, wie gesagt, uns zunächst etwas überraschte. Aber diese Tatsache beruht nur auf einer Kompensation von zwei Fehlern. Wir benutzen bei dieser Berechnungsart fälschlich statt der endlichen Konzentrationen die integral mittlern und verkleinern dadurch die Geschwindigkeitskonstanten anfangs wenig, später mehr, so dass sie fallen müssten. Dies geschieht in dem positiven Glied der Differentialgleichung, aber im negativen, bei der Berücksichtigung der entgegengesetzten Reaktion machen wir denselben Fehler, nur mit dem umgekehrten Erfolg, so dass wohl ein annähernder Ausgleich stattfinden kann.

Nur ganz am Schluss werden die Differenzen zu gross — nahe am Gleichgewicht versagt diese Berechnungsart, und dass das nicht etwa auf den hier sehr grossen Einfluss von Versuchsfehlern zurück-

---

[1]) Die Integration verdanke ich der bereitwilligen Hilfe v. Herrn Dr. Kühl-Berlin.

[2]) ξ_1 und ξ_2 die relativen Grenzwerte der Zersetzung, bzw. Bildung, 0·67, bzw. 0·33.

[3]) Streng genommen müsste auch die Erhitzungszeit $t = \frac{T.v}{V}$ in ähnlicher Weise berechnet werden, indem für V das durch die Umsetzung sich allmählich vermehrende Volumen der reagierenden Gase eingesetzt würde. Wir haben uns damit begnügt, statt eines solchen integral mittlern Gasvolumens das lineare Mittel zwischen Anfangs- und Endgas zu benutzen, was für unsere Zwecke vollkommen genau genug ist.

zuführen ist, geht daraus hervor, dass tatsächlich die Geschwindigkeit in der Nähe des Gleichgewichts eine wesentlich geringere ist, als bei solchen Vorgängen, die in ruhenden Gasen untersucht werden. Das erkennt man zunächst daran, dass von beiden Seiten her die $\mathfrak{k}$ fallen, das lehrt ferner am anschaulichsten ein Blick auf die Kurve, der zeigt, dass selbst trotz sehr lange ausgedehnter Versuche das Gleichgewicht nicht so weit erreicht wird, dass nur die analytisch nicht mehr erkennbaren Abweichungen bleiben. Es kommen eben bei diesen geringen Strömungsgeschwindigkeiten Gase zur Reaktion, die nicht anfangs die Konzentration 1 der Anfangsstoffe besitzen und deswegen den grössten Teil der Reaktionsbahn schnell durchlaufen, sondern solche, die von Anfang an eine dem Gleichgewicht nahe entsprechende Zusammensetzung haben und darum von Anfang an sehr langsam reagieren. Um diesen Unterschied zu veranschaulichen, haben wir in der Fig., S. 443, noch die Kurven eingezeichnet, die der eine von uns vor längerer Zeit bei der Messung der Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff, im ruhenden Gase, erhielt[1]). Dabei haben wir den Zeitmassstab so gewählt, als ob bei der Bildung des Jodwasserstoffs zur Hälfte des möglichen Umsatzes die gleiche Zeit nötig gewesen wäre wie beim Phosgen — für die Zersetzung ist dann die Zeit beim Jodwasserstoff noch erheblich länger als bei diesem —, und wir haben ferner der Deutlichkeit halber diese Kurven um zehn Zeiteinheiten nach rechts verschoben. Man erkennt aufs schärfste, wie hier im ruhenden Gase die Reaktionen viel schneller zu einer Erreichung des Gleichgewichts führen als im strömenden, und es ergibt sich aus dieser Gegenüberstellung der praktische Schluss, dass man bei Messungen an strömenden Gasen im allgemeinen nur mit äusserster Vorsicht aus Geschwindigkeitsbeobachtungen auf das Gleichgewicht extrapolieren darf, wenn man diesem nicht von beiden Seiten nahe kommt.

Als Ergebnis dieser Arbeit mag angeführt sein, dass der Dissociationsgrad des Kohlenoxychlorids bei 500 bis 600° untersucht wurde, und dass die hierbei beobachteten Werte mit der Theorie von Nernst so weit übereinstimmen, wie man mangels Kenntnis der spezifischen Wärmen des Phosgens erwarten darf; ferner, dass einige orientierende Geschwindigkeitsmessungen für die Bildung und Zersetzung des Gases ausgeführt wurden, welche für die in der vorhergehenden Abhandlung von Bodenstein und Wolgast dargelegte Berechnungsart für Reaktionsgeschwindigkeiten in strömenden Gasen ein weiteres Beispiel darstellen.

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 69 (1894).

Berlin, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Notiz über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht.

Von

Max Bodenstein.

Vor längerer Zeit[1]) habe ich über Versuche berichtet, in denen der allmähliche Zerfall des Jodwasserstoffs im Sonnenlicht verfolgt wurde, und deren Resultat war, dass die Reaktion, die ohne Licht beim Erwärmen einer Gleichung der zweiten Ordnung folgt, hier eine solche der ersten Ordnung ergibt. Bei Gelegenheit von Laboratoriumgesprächen über spätere photochemische Arbeiten wurde ich nun von meinem Kollegen Luther auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass dieser Unterschied vielleicht nur ein scheinbarer wäre: es könne durch Absorption des wirksamen Lichts schon nach Durchstrahlung geringer Schichtdicken die Ordnung der Reaktion stark heruntergesetzt sein, wie das von Gross[2]) abgeleitet, von Goldberg[3]), von Slator[4]) und von Luther und Weigert[5]) experimentell verifiziert worden war. Eine solche scheinbare Änderung der Reaktionsordnung infolge der Absorption des Lichts kann nun nur in dem Falle stattfinden, dass die letztere sehr stark ist, so dass schon nach Passierung sehr dünner Schichten eine praktisch vollkommene Extinktion erfolgt ist. Ich hatte bei dem durchsichtigen Jodwasserstoff das für ausgeschlossen gehalten, aber es wäre die Möglichkeit immer noch vorhanden, dass das Gas gerade für die chemisch besonders wirksamen Wellenlängen eine starke Absorption besässe.

Dies war natürlich nur durch Versuche zu entscheiden, und diese sind endlich im vergangenen Sommer durchgeführt worden[6]). Röhrchen

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 23 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 157 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 1 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **45**, 513 (1903).

[5]) Diese Zeitschr. **51**, 297 (1905).

[6]) Herrn Dr. Wolgast sage ich auch an dieser Stelle für die Erledigung dieser Arbeit besten Dank.

von der gleichen Form und Grösse, wie sie mir zu meinen alten Messungen gedient hatten, wurden mit weitern Mänteln von Glas versehen, die bei einigen Röhrchen mit Luft, bei andern mit Jodwasserstoff gefüllt wurden (während natürlich alle innern Röhrchen dieses Gas enthielten). Die Weite der Mäntel war dabei so gewählt, dass sie die innern Röhrchen überall im Abstande von gegen 2 cm umschlossen; der Durchmesser der letztern betrug ebenfalls gegen 2 cm, das Licht musste daher in den Mänteln stets eine ebenso dicke Schicht Gas passieren wie bei vollständiger Durchstrahlung der Innenröhrchen. Die Gefässe wurden eine Zeitlang dem Sonnenlicht exponiert, dann über Jodkaliumlösung geöffnet und auf Jod und Jodwasserstoff titriert. Das Resultat war folgendes

Nr.	Mantel	Innen	Mittel
1	*HJ*	4·1 % diss.	
2	*HJ*	4·8 „	4·6 % diss.
3	*HJ*	4·8 „	
4	Luft	5·5 „	
5	Luft	5·2 „	5·4 „
6	Luft	5·5 „	

Dabei war in den Mantelräumen ein Zerfall von 7·2 % im Mittel eingetreten, wobei sich das Jod natürlich im wesentlichen an der dem Licht zugekehrten Seite niedergeschlagen und so eine wenn auch mässige Verdunklung bewirkt hatte.

Die mit Jodwasserstoff umgebenen Röhrchen bleiben daher nur wenig hinter denen ohne Lichtfilter zurück, und ein Teil des Unterschieds ist auf Rechnung der Verdunklung durch dieses Jod zu setzen. Daraus folgt, dass eine irgend erhebliche Absorption des wirksamen Lichts innerhalb der verwendeten Schichtdicken nicht eintritt. Es wäre aber eine praktisch vollständige Extinktion schon bei fast unendlich dünner Schicht nötig, um die Herabsetzung der Reaktionsordnung um eine ganze Einheit durch die Lichtabsorption zu erklären. Der Unterschied der beiden Vorgänge, im Dunkeln und im Licht, ist daher kein scheinbarer, der im Dunkeln verläuft nach der zweiten Ordnung, der im Licht nach der ersten, und die für die Geschwindigkeit massgebenden Vorgänge sind daher verschiedene.

Berlin, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Beziehungen zwischen der Kompressibilität, Oberflächenspannung und andern Eigenschaften der Stoffe.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Theodore W. Richards und J. Howard Mathews[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Da letzthin von Albert Ritzel[2]) eine Abhandlung über Gaslöslichkeit, Kompressibilität und Oberflächenspannung veröffentlicht wurde, ist es vielleicht nicht unwichtig, kurz eine Untersuchung mitzuteilen, die von uns im Winter 1905—1906 ausgeführt wurde. Sie wurde dem physikalisch-chemischen Verein zu Boston und Cambridge am 2. Mai 1906 vorgelegt unter dem Titel: „Die Beziehungen der Kompressibilität zu andern physikalischen Eigenschaften, vor allem zur Oberflächenspannung", und wurde dort erörtert. Da der eine von uns sich späterhin in Deutschland befand, verzögerte sich die Veröffentlichung dieser Abhandlung, zumal da das Versuchsmaterial so gross war, dass eine eingehende Untersuchung der Beziehungen mehr Zeit erforderte, als damals verfügbar war.

Die jetzige Veröffentlichung dürfte deshalb wünschenswert sein, weil Ritzel eine der Beziehungen streift, die wir vor ihm untersucht haben. Er hat dieselbe Methode, Kompressibilitäten zu messen, benutzt wie wir, und zeigt, dass diese Eigenschaft der Stoffe wichtig ist; seine Abhandlung ist interessant und wertvoll in den von ihm erstrebten Grenzen und berührt kaum unmittelbar das von uns durchforschte Gebiet. Aber damit niemand anders unnötige Zeit aufwendet, der vielleicht daran denkt, seine Untersuchung fortzusetzen, ist es nur billig, dass unsere Ergebnisse auch im Druck erscheinen.

Da Ritzel schon in seiner Arbeit die Anschauungen von van der Waals und anderer bezüglich eines möglichen Zusammenhangs

---

[1]) Übersetzt von H. Freundlich.

[2]) Diese Zeitschr. **60**, 319 (1907).

zwischen Kompressibilität und Oberflächenspannung bespricht, ist es unnötig, dies von neuem zu erörtern. Wir betrachteten die Sache von einem etwas andern Standpunkte aus, nämlich von dem der Theorie kompressibler Atome[1]). Unser Gedankengang war etwa der folgende:

Voraussetzungen: 1. Alle Stoffe haben unter höherem Druck eine kleinere Kompressibilität als unter niederem Druck. 2. Die physikalische Anziehung, die die Oberflächenspannung erzeugt, übt wahrscheinlich einen Druck aus.

Folgerung: Deshalb wird die Kompressibilität beim Einwirken eines äussern Druckes voraussichtlich um so kleiner sein, je grösser die physikalische Anziehung ist, die bei der Oberflächenspannung wirksam ist, wenigstens bei Stoffen von ähnlicher Zusammensetzung.

Gelegentlich einer Diskussion über Atomkompressibilität in demselben physikalisch-chemischen Verein im Herbst vor zwei Jahren sprach Ostwald den Gedanken aus, dass eine solche Beziehung voraussichtlich existiere, und mit seiner Zustimmung begannen wir gleich die Prüfung derselben. Dieser Gegenstand passte gut in den Arbeitsplan, den wir durchzuführen begonnen hatten — einen Arbeitsplan, der die Erforschung einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften der Stoffe in sich schliesst.

In dieser vorläufigen Mitteilung brauchen die Methoden, die zum Bestimmen der verschiedenen in Frage kommenden Eigenschaften benutzt wurden, nicht eingehend beschrieben zu werden. Es mag nur erwähnt werden, dass alle Stoffe mehrfach fraktioniert destilliert wurden, bis sie als hinreichend rein betrachtet werden durften. Die Präparate des Handels erwiesen sich als durchweg zu unrein, um charakteristische Resultate zu ergeben. Die Kompressibilitäten wurden nach der Methode von Richards und Stull[2]) bestimmt, die Oberflächenspannungen nach der etwas abgeänderten Methode von Ramsay und Shields[3]); die Siedepunkte wurden mit Rücksicht auf den herausragenden Thermometerfaden korrigiert und die Dichten sehr sorgfältig mit dem Ostwaldschen Pyknometer gemessen. Alle unten angegebenen Zahlen bis auf die Verdampfungswärmen wurden im Laboratorium der Harvard-Universität bestimmt; ein Teil derselben gehören einer andern Untersuchung an, die von dem einen von uns gemeinsam mit Dr. Stull ausgeführt wurde;

[1]) Proceed. Amer. Acad. of Arts and Sciences **39,** 581 (1904) und Diese Zeitschr. **49,** 15 (1904).

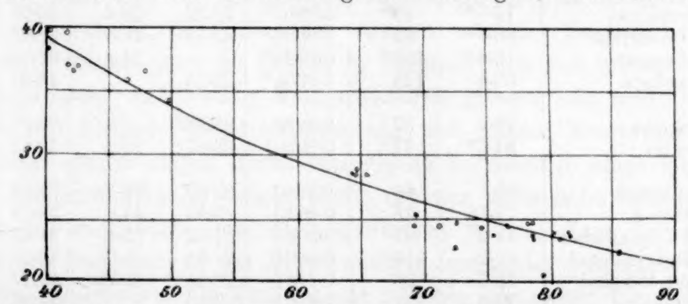
[2]) Diese Zeitschr. **49,** 1 (1904); auch Public. Nr. 7. Carnegie Institution of Washington.

[3]) Diese Zeitschr. **12,** 433 (1893).

die übrigen stammen von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung. Jede Zahl in der nachfolgenden Tabelle ist in der geeigneten Weise bezeichnet, um anzuzeigen, wer sie gemessen hat. Die Verdampfungswärmen sind den Arbeiten anderer entnommen, wie sie sich in den wohlbekannten Tabellen von Landolt und Börnstein verzeichnet finden. Die Kompressibilitäten sind in Kilogrammen pro Quadratzentimeter als Einheit ausgedrückt, einer Einheit, die 0·967 Atmosphären entspricht; — d. h. das Volumen eines Stoffes mit der Kompressibilität $\beta = 80 . 10^{-6}$ würde beim Hinzufügen eines Druckes von 0·967 Atmosphären um 0·08 Milliliter auf ein Liter geändert werden. Dieser eben angegebene Wert ist etwa der doppelte von dem des Wassers.

Nachdem so kurz die Art der Ergebnisse gekennzeichnet worden ist, mag die Tabelle der erhaltenen Zahlen gleich folgen. Die Resultate sind nach der Zusammensetzung der Stoffe geordnet, die Isomeren finden sich also nebeneinander. Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass im allgemeinen die Kompressibilität gross ist, wenn die Oberflächenspannung klein, und umgekehrt. Empirisch wurde gefunden, dass wenn man die Oberflächenspannung zur Potenz $^4/_3$ erhebt und sie dann mit der Kompressibilität multipliziert, für ähnlich gebaute Stoffe ein angenähert konstanter Wert erhalten wird. Dieser findet sich in der letzten Kolonne.

Die in der ersten und vierten Kolonne der Tabelle aufgeführten Ergebnisse lassen sich in ein Diagramm eintragen, aus dem sich die



Vergleich der Oberflächenspannung und Kompressibilität von 31 organischen Verbindungen. Die Oberflächenspannungen sind als Ordinaten, die Kompressibilitäten als Abszissen eingetragen. Die Kurve entspricht der Gleichung: $\beta . \gamma^{4/3} = K$.

Beziehung zwischen Kompressibilität und Oberflächenspannung erkennen lässt. Wie schon gesagt, lässt sich der Verlauf der Kurve durch eine Gleichung:

$$\beta . \gamma^{4/3} = \text{konst.}$$

ausdrücken. Die Figur enthält alle Ergebnisse bis auf die mit den vier

Stoff	Mittlere Kompressibilität $\beta . 10^6$ zwischen 100 und 500 Atm.	Siedepunkt	Dichte 30° / 4°	Oberflächenspannung γ	Dampfdruck bei 20°	Molekulare Verdampfungswärme	$K = 1000 . \beta . \gamma^{4/3}$
Methylanilin	41·87	195·7°	0·9865	39·46		42·67	2·6
Dimethylanilin	47·98	193·7	0·9555	36·50		40·19	2·8
Äthylanilin	45·89	206·5	0·9625	36·58			2·6
Diäthylanilin	49·79	217·5	0·9344	34·17			2·6
o-Toluidin	40·43	196·5	0·9986	39·76		42·67	2·5
m-Toluidin	41·89	199·0	0·9887	36·92			2·4
o-Kresol	42·24	187·0	1·0482				
m-Kresol	42·58	201·0	1·0341	36·82		45·17	2·4
p-Kresol	42·14	200·5	1·0347	36·58			2·4
Benzylalkohol	40·20	204·5	1·0463	38·11			2·4
Äthylacetat	81·6*	77*	0·8990*	23·87	72·8	30·94	2·6
Propylformiat	78·3*	81*	0·8982*	24·45	63·9	31·37	2·6
Äthylbenzol	64·8*	136*	0·8759*	28·90	8·2	33·88	2·7
o-Xylol	64·4*	142*	0·8633*	28·40	5·8		2·6
m-Xylol	64·6*	139*	0·8642*	28·48	6·7	34·72	2·6
p-Xylol	65·7*	138*	0·8612*	28·24	7·5		2·6
Isoamylformiat	72·8*	123*	0·8706*	24·58	9·4	34·72	2·4
Methylisovalerat	74·6*	116*	0·8808*	24·10	14·15	33·88	2·4
Äthylbutyrat	76·9*	120*	0·8785*	24·44	11·9	34·72	2·5
Äthylisobutyrat	80·8*	110*	0·8710*	23·26	18·8		2·5
Isobutylacetat	78·6*	116·5*	0·8711*	23·62	14·1	33·88	2·5
Äthylpropionat	78·8*	99*	0·8907*	23·32	28·4	33·05	2·4
Methylisobutyrat	80·4*	92*	0·8906*	23·72	42·0	32·21	2·5
Methylbutyrat	75·8*	102*	0·8982*		24·3	33·05	
Valeriansäure	69·4	175	0·9301*	25·23		43·92	2·4
Methylacetat	78·7	57	0·9280	24·58		29·07	2·6
Äthylacetat	81·6*	77*	0·8990*	23·87	72·8	30·94	2·6
Methylalkohol	85·7	66	0·7940	22·39	(88·6)	35·14	2·5
Äthylalkohol	72·75	78	0·8040	22·68	44·0	39·74	2·2
Norm. Propylalkohol	71·2	97	0·8044	24·23	15·8	41·41	2·3
„ Butylalkohol	69·2	117	0·8094	24·25	(5·0)	44·34	2·3
Tert. Butylalkohol	79·6	83	0·7887	20·44	31·75	40·37	2·1
Isoamylalkohol	75·6	131	0·8121	23·56		52·94	2·4
Äthylbromid	89·5	38·0	1·4307	23·23	(387)	27·61	2·8
Äthyljodid	74·4	72·2	1·9330	28·24	(110)	30·54	3·0
Äthylenchlorid	61·5	83·7	1·2569	32·50	62·0		3·0
Äthylenbromid	50·5	131·7	2·1823	38·83	9·2	34·30	3·0

Mittlerer Wert von $K = 2·53$

* Richards und Stull.

( ) Aus den Tabellen von Landolt-Börnstein.

Halogenverbindungen erzielten, bei denen die Oberflächenspannung zu gross ist, um ihrer Kompressibilität zu entsprechen; der Wert liegt daher merklich über dem Mittelwert 2·5 für die andern Stoffe. Dass diese Beziehung durch die spezifische Natur des Stoffes beeinflusst wird, ist nicht verwunderlich. Man könnte eher darüber erstaunt sein, dass der Parallelismus so gross ist, wie er beobachtet wurde. Die Oberflächenspannung dürfte vor allem durch die Kohäsion des Stoffes bestimmt sein, oder vom molekulartheoretischen Standpunkt aus von der Anziehung eines Moleküls auf das andere. Wir haben gezeigt, dass diese Anziehung wahrscheinlich nur ein Faktor ist, der die Kompressibilität eines Stoffes bedingt, aber sie ist nicht der einzige Faktor. Offenbar haben nicht alle Stoffe die gleiche Kompressibilität, wenn man sie einem höhern Druck unterwirft, selbst wenn sie anfangs unter dem gleichen innern Druck standen. Wir müssen vielmehr annehmen, dass das, was man in der Kompressibilität misst, nicht nur die Volumenänderungen umfasst, die durch die Änderung des Molekülabstandes bedingt sind, der seinerseits durch den äussern Druck oder die Kohäsion beinflusst wird, sondern auch die innern Veränderungen des Moleküls. Deshalb ist es keineswegs erstaunlich, dass die spezifische Natur des Stoffes einen deutlichen Einfluss auf die Kompressibilität ausübt und daher auch auf den Zusammenhang zwischen ihr und der Oberflächenspannung.

Versucht man, die andern Eigenschaften der Stoffe zu verknüpfen, so findet man, dass die spezifischen Eigentümlichkeiten derselben Beziehungen verbirgt, die sich sonst verraten würden. So läge es z. B. nahe, zu erwarten, dass die Dichte in Verbindungen mit grosser Oberflächenspannung und kleiner Kompressibilität grösser sein sollte als in solchen mit kleiner Oberflächenspannung und grosser Kompressibilität. Die erstern Stoffe sollten durch ihre eigene Kohäsion in einen kleinern Raum komprimiert sein. Solche Stoffe müssten auch hohe Siedepunkte und grosse molekulare Verdampfungswärmen haben. Zum Teil lassen sich solche Beziehungen der Eigenschaften zueinander verfolgen, wenn man die Zahlenwerte für eine Anzahl beliebig herausgegriffener Stoffe vergleicht, aber es ist unverkennbar, dass die Sachlage nicht so einfach ist, wie man nach der angeführten Überlegung vermuten könnte. Offenbar wird die Dichte sehr stark durch die Natur der Elemente beeinflusst, die das Molekül aufbauen, und eine Änderung in der Zusammensetzung kann den Einfluss der Oberflächenspannung und Kohäsion völlig verdecken. Die mittlere Dichte des Wasserstoffs in organischen Verbindungen scheint z. B. nur 0·18 zu sein, da das Atomvolumen desselben 5·5 ist, während die Dichte des Kohlenstoffs in organischen

Verbindungen 1·09 ist, und die des Sauerstoffs zwischen 1·3 und 2 liegt. Diese Werte sind einfach dadurch erhalten, dass man das Atomgewicht durch das gewöhnlich angenommene Atomvolumen dividiert. Andererseits treten Regelmässigkeiten in dem erwarteten Sinn bei isomeren Stoffen auf, wenn man von Methylverbindungen absieht. Man betrachte z. B. Stoffe von der Formel $C_6H_{12}O_2$, Äthylbutyrat und seine Isomeren. Aus den in der Tabelle angeführten Zahlen erkennt man, dass bezüglich aller Eigenschaften stets eine Reihenfolge: Äthylbutyrat, Isobutylacetat, Äthylisobutyrat eingehalten wird, wie sie von den oben angestellten Überlegungen verlangt wird.

Es ist aber nicht unsere Absicht, den Versuch zu machen, in der vorliegenden Abhandlung all die schwer zu durchschauenden Eigentümlichkeiten dieser Zahlenwerte durchzuprüfen und zu erklären. Wir zweifeln nicht daran, dass, sobald unsere Kenntnisse in dieser Richtung ausreichen, die vorhandenen Abweichungen von einfachen Gesetzen sich werden, wenn auch nur qualitativ, deuten lassen, ja die meisten dürften jetzt schon zu erklären sein. Die vorliegende Arbeit soll nur darauf hinweisen, dass eine besondere Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität besteht, und die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass wir weiter über diese Beziehung und die Zusammenhänge mit andern verwandten Eigenschaften der Stoffe arbeiten.

Zusammenfassung.

1. In dieser Abhandlung sind von einer Anzahl organischer Verbindungen neue Messungen der Kompressibilität, der Oberflächenspannung, des Siedepunktes, der Dichte und der molaren Verdampfungswärme bis 20° mitgeteilt.

2. Es wird gezeigt, dass qualitative Beziehungen zwischen einigen dieser Grössen bestehen, vor allem gilt als Regel, dass Stoffe mit grosser Oberflächenspannung eine kleine Kompressibilität besitzen.

3. Diese Beziehung wird kurz von dem Standpunkte der Theorie erörtert, dass die Atome kompressibel sind.

Für die reichliche Unterstützung bei diesen Untersuchungen sind wir der Carnegie Institution of Washington sehr zu Dank verpflichtet.

Ein Widerspruch gegen die Theorie der heterogenen Dissociationsgleichgewichte?

Von

R. Abegg.

Salmiakdampf zeigt bei allen Temperaturen gemäss den zuverlässigsten Bestimmungen eine Dampfdichte, die unter gewöhnlichen Bedingungen nahezu vollständiger Dissociation in $NH_3 + HCl$ entspricht[1]) selbst wenn der Dampf ziemlich gesättigt ist. Jedenfalls ist also über dem festen Salmiak die Gleichgewichtskonzentration des undissociierten NH_4Cl-Dampfes sehr klein.

Nach der bisher wohl allgemein angenommenen Theorie der heterogenen Gleichgewichte sollte die Konzentration des undissociierten Dampfes unabhängig von der Anwesenheit anderer Gase, auch der Dissociationsprodukte, bei gegebener Temperatur eine unveränderliche Grösse sein. Man hätte demnach zu erwarten, dass auch bei absoluter Trockenheit, wo nach Bakers[2]) merkwürdiger Entdeckung der Salmiak nur in Gestalt undissociierter NH_4Cl-Molekeln verdampft, nur eine sehr geringe Dampfkonzentration sich einstellt.

Baker hat jedoch bei 360° [3]) nach dem Dumas-Victor-Meyerschen Verfahren die Dampfdichte von NH_4Cl bei Atmosphärendruck als undissociiert bestimmt. Diese Tatsache, die bisher noch niemand aufgefallen zu sein scheint, genügt bereits, um zu beweisen, dass Salmiak bei einer Temperatur, wo er als $NH_3 + HCl$ etwa 1 Atm. Druck erreicht (ca. 360°), auch als NH_4Cl zu ungefähr gleichem Dampfdruck gelangt. Die Konzentration der undissociierten NH_4Cl-Molekeln im Dampf ist also sicher viel grösser bei vollkommener Trockenheit als unter gewöhnlichen Bedingungen, wo die Dissociationsprodukte mit entstehen.

Es liegt somit zweifellos ein Widerspruch gegen die übliche theoretische Auffassung der heterogenen Gleichgewichte vor. Diesen ex-

---

[1]) Vgl. Abeggs Handb. d. anorg. Chem. III, 3 (5. Gruppe), S. 252 ff.

[2]) Trans. Chem. Soc. Lond. **73**, 422 (1898); 611 (1894).

[3]) In siedendem *Hg*.

perimentell sicherzustellen und weiter zu verfolgen, erschien mir dringend erforderlich. Dampfdruckmessungen von dissociierendem, wie nichtdissociierendem Salmiak und gleichzeitige Dampfdichtebestimmungen mussten entscheidend sein.

Herr F. M. G. Johnson hat dieses Problem mit Hilfe eines neukonstruierten Apparats und mit grosser Sorgfalt und Geschicklichkeit in dem Sinne zu entscheiden vermocht, dass der oben aufgedeckte Widerspruch tatsächlich besteht.

Die folgende Abhandlung berichtet näheres darüber.

Der Dampfdruck von trocknem Salmiak.

Von

F. M. G. Johnson.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Von Baker[1]) wurde mehrfach festgestellt, dass NH_4Cl bei absoluter Trockenheit undissociiert verdampft, und aus seinen Versuchsbedingungen geht hervor, dass der Dampfdruck bei etwa 360° von der Grössenordnung 1 Atm. sein muss, während im nichttrocknen Zustand nach Ramsay und Young[2]) und andern schon bei 280° praktisch vollkommene Dissociation also nur minimale Konzentrationen von NH_4Cl-Gas in undissociierter Form besteht.

Es schien daher auf Grund der im vorstehenden Aufsatz dargelegten Überlegungen von Abegg wichtig, das Gleichgewicht

$$NH_4Cl \text{ (fest)} \rightleftarrows NH_4Cl \text{ (undissoc. Gas)}$$

bei Abwesenheit von NH_3 und HCl, also im absolut trocknen Zustand, bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Zur Sicherstellung des Ausbleibens der Dissociation müssten natürlich an dem Dampf zugleich Dichtebestimmungen ausgeführt werden.

Die kombinierten Bestimmungen geschahen in einem Apparat, bei dem die Dämpfe nur mit Glas in Berührung kommen, da Quecksilber und andere Barometerflüssigkeiten sowohl wegen des Angriffs durch die Dämpfe als wegen ihres Dampfdrucks nicht anwendbar sind.

Der hierzu konstruierte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Seinen wesentlichen Teil zeigt Fig. 2. Er besteht nach dem Prinzip des Ladenburg-Lehmannnschen Manometers[3]) aus einer flachen Glasrohrspirale, deren innerer Teil mit dem Verdampfungsgefäss kommuniziert, während der äussere dicht in ein Mantelgefäss eingeschlossen ist. In diesem kann der Druck der Luft durch Pumpen beliebig verändert werden. An das geschlossene Ende der Spirale ist ein feiner Glasstab angeschmolzen;

---

[1]) Trans. Chem. Soc. **65**, 611 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 237 (1887).

[3]) Verh. d. Physik. Ges. **8**, 20 (1906).

er trägt am untern Ende einen Spiegel, dessen Drehung mit Fernrohr und Skala verfolgt werden kann. Der obere Teil des Mantelgefässes und die ganze Spirale befindet sich gemeinsam mit dem Salmiakvorratsgefäss im Heizofen.

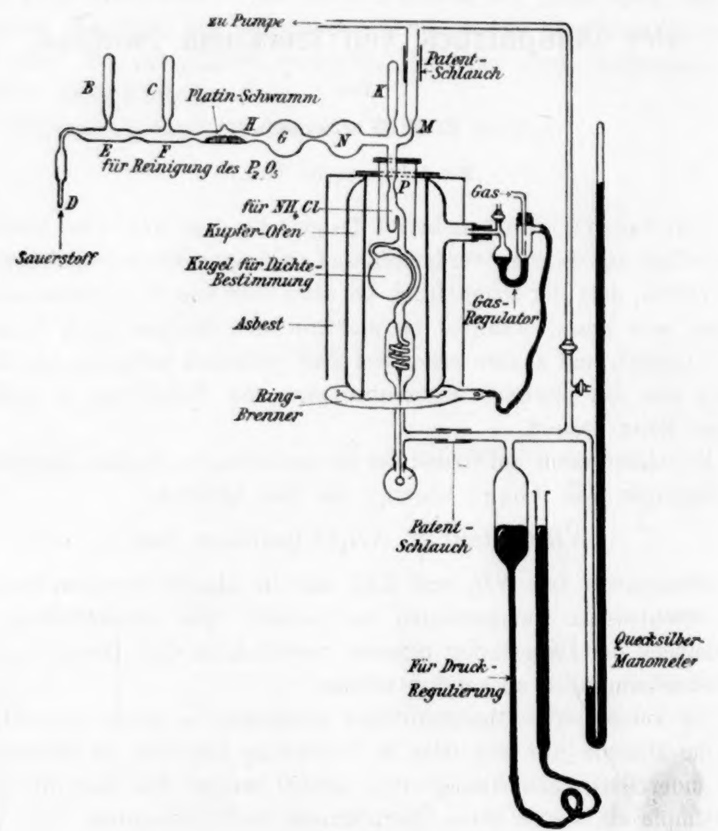


Fig. 1.

Der Dampfdruck des Salmiaks dreht die Spirale auf, wachsender Druck im Mantelgefäss dreht sie zusammen. Statt die Drehungswinkel der Spirale in Drucken zu eichen, wurde vorgezogen, sie durch Adjustierung des äussern Druckes auf den Nullpunkt einzustellen, der Gleichheit von innerem und äusserem Druck entspricht. Letzterer wurde am Barometer direkt abgelesen.

Mit dem Innenraum der Spirale kommunizierte ausser dem Salmiakgefäss noch eine etwa 30 ccm fassende Kugel, die bei bestimmter Temperatur im Laufe einer Serie von Dampfdruckbestimmungen mittels

einer elektrisch erhitzten Platindrahtschlinge abgeschmolzen wurde. Die Untersuchung des Kugelinhalts ergab dann die Dampfdichte.

Die Nullstellung der Glasspirale ist von der Temperatur wegen der Ausdehnung nicht unabhängig und wurde für jede der benutzten Spiralen im offenen Zustand des Apparats oder bei beiderseitigem Vakuum festgestellt. Quarzspiralen, die ich auch herstellen konnte, sind von dieser Nullpunktvariation durch die Temperatur jedenfalls frei. Wegen der Kostspieligkeit des Materials konnte für meinen Zweck, der nur Temperaturen bis ca. 360° erforderte, von der Verwendung von Quarzglas abgesehen werden. Der Apparat wurde aus schwerschmelzbarem Glas zusammengeblasen.

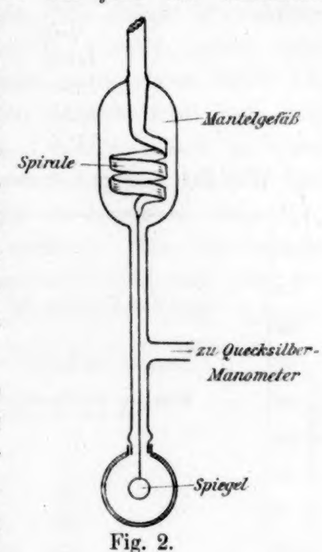


Fig. 2.

Die Druckempfindlichkeit der Spirale wächst mit der Anzahl der Windungen, mit ihrer abnehmenden Wandstärke und mit der Abweichung ihres Querschnitts von der Kreisform. Die von mir verwendeten Spiralen liessen eine Druckvariation von der Grössenordnung 1 mm *Hg* sicher messen. Die Nullpunktsvariation erfolgte linear mit der Temperatur.

Die Spirale, die Kugel und das NH_4Cl-Rohr sind von einem doppelwandigen kupfernen Heizmantel umschlossen. Die Ausdehnung und Zusammenziehung der Luft zwischen den Wänden dient dazu, die Gaszufuhr des Brenners zu regulieren. Die Temperatur konnte so auf $\pm 1^{\circ}$ konstant erhalten werden. Das untere Ende des Mantels wurde mit Asbestwolle vollgestopft. Das obere Ende wurde mit Asbestwatte bedeckt. In die Asbestbedeckung ist noch ein engerer Kupferzylinder eingelassen, welcher ein wenig über den Asbest hinausragt. Dieser Cylinder ist unten geschlossen mit Asbestwolle und oben mit Asbestpappe. Der Zweck dieser Einrichtung war, die Temperatur des NH_4Cl-Rohres etwas niedriger zu erhalten als die übrigen Teile des Apparates. Der Kupfermantel war umgeben mit einem Asbestzylinder der unten offen war. Die Temperatur im Innern des Mantels und im Kupferzylinder wurde mit *Hg*-Thermometern abgelesen. Für höhere Temperaturen wurde ein mit Stickstoff gefülltes *Hg*-Thermometer benutzt. Um die Thermometer zu eichen, wurde die bereits wohlbekannte Dampfdruckkurve des Quecksilbers aufgenommen.

Die Erprobung des Apparats geschah mit Jod, dessen Dampfdruckkurve von Ramsay und Young[1]) auf anderem Wege festgestellt war. Ich fand folgendes:

Jod

Temp.	Druck in mm *Hg*
80·5°	14·0
115·5	90·5
123·5	124·0
162·5	410·0
178·5	617·0

Wie Fig. 3 zeigt, ist die Übereinstimmung mit Ramsay und Young vollkommen.

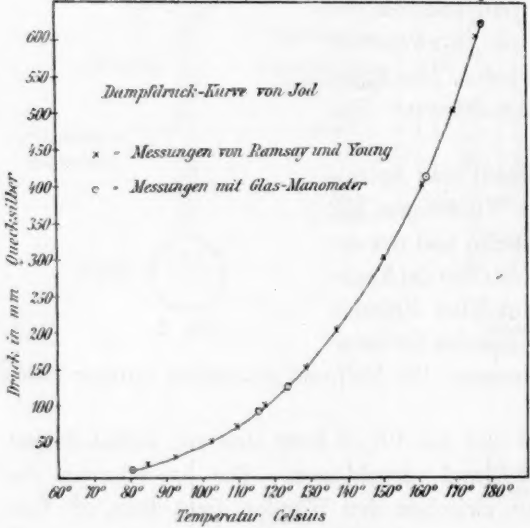


Fig. 3.

Das zum Trocknen des NH_4Cl notwendige P_2O_5 musste gemäss Bakers[2]) Erfahrungen mit besondern Vorsichtsmassregeln hergestellt werden. Die benutzte Methode war folgende.

Der ganze Apparat, wie ihn Fig. 1 zeigt, wurde zuerst evakuiert und in Kommunikation mit dem Trockengefäss der Pumpe (gewöhnliches P_2O_5) für mehrere Stunden auf 300° erhitzt, um alle Feuchtigkeit von den Glaswänden zu entfernen. Das Röhrensystem, welches aus dem Heizraum hinausragte, wurde mit einer Bunsenflamme erhitzt. Dann wurde Luft eingelassen, die Rohre *B* und *C* geöffnet und durch sie P_2O_5 in *E* und *F* eingebracht. *B* und *C* wurden dann an der Verengung abgeschmolzen. Nun wurde Rohr *D* geöffnet und über P_2O_5 sorgfältig getrockneter Sauerstoff in schwachem Strom eingeleitet. Das P_2O_5 in *F* wurde dann schwach erhitzt, während das Platin zwischen *F* und *G* mit einer Bunsenflamme zur Rotglut gebracht wurde. Hierdurch sublimiert das P_2O_5 aus *F* über das erhitzte Platin in das Gefäss *G*. Diese Methode wird von Shenstone empfohlen. Dann wurde bei *H*

[1]) Trans. Chem. Soc. **49**, **453** (1886).

[2]) ibid. **73**, **422** (1898).

abgeschmolzen, bei *K* geöffnet und NH_4Cl eingebracht. (Das zur Verwendung gelangende NH_4Cl war sorgfältig durch Kochen mit verdünnter HNO_3 und fünfmaliges Umkristallisieren gereinigt worden. Es wurde dann noch zweimal sublimiert.) Nun wurde das Rohr *K* an der Verengung abgeschmolzen. Der Apparat wurde dann durch *M* evakuiert und (mit Ausschluss der das P_2O_5 und NH_4Cl enthaltenden Teile) erhitzt. Die Verbindung mit der *Hg*-Pumpe wurde dann durch Abschmelzen bei *M* gelöst, und man liess den Apparat zwei Tage lang stehen. Das P_2O_5 in *G* wurde dann nach *N* überdestilliert, und jetzt wurde *G* abgeschmolzen. Man liess dann den Apparat ungefähr fünf Wochen stehen, um das NH_4Cl vollständig zu trocknen. Das P_2O_5 wurde dann durch Abschmelzen bei *P* entfernt. Nun wurden die Dampfdrucke des so getrockneten NH_4Cl zunächst eilig und nicht mit grösster Genauigkeit bestimmt wegen der Möglichkeit, dass vielleicht eine langsame Dissociation einträte. Sie ergab folgende Zahlen:

NH_4Cl (trocken)

Temp.	Druck in mm *Hg*
19°	0
212	9
262	61
288	150
336·5	628

Nun wurde zur Dampfdichtebestimmung die Kugel abgeschmolzen.

Temp. des NH_4Cl	= 323°
Temp. der Kugel	= 345°
Dampfdruck des NH_4Cl	= 420 mm
Vol. der Kugel	= 27·75 ccm
Menge des NH_4Cl in der Kugel[1]	= 0·28 Millimol.

Unter diesen Bedingungen liefert hiernach:

1 Mol (= 53·5 g) NH_4Cl fest 1·08 Mol Gas,

also praktisch keine Dissociation[2]).

Dann wurde der Dampfdruck des im Apparat gebliebenen NH_4Cl sorgfältig bestimmt.

NH_4Cl (trocken)

Temp.	Druck in mm *Hg*
19°	0
256	57
284	156
332	540

[1]) Die Menge des NH_4Cl wurde titrimetrisch nach Volhard mit 0·01-norm. $AgNO_3$ bestimmt.

[2]) Ein anderer, ebenso durchgeführter Versuch, ergab nach fünfwöchiger Trocknungszeit noch vollständige Dissociation.

Der Apparat wurde dann geöffnet. Hierdurch drang Feuchtigkeit ein, eine andere Kugel wurde angeschmolzen, der Apparat von neuem evakuiert und eine neue Dampfdruck- und Dampfdichtebestimmung in derselben Weise ausgeführt.

Temp. des NH_4Cl	= 323°
Temp. der Kugel	= 345°
Dampfdruck des NH_4Cl	= 420 mm
Vol. der Kugel	= 28·15 ccm
Menge des NH_4Cl in der Kugel	= 0·155 Millimol.

Hiernach liefert:

1 Mol NH_4Cl fest 1·98 Mol Gas,

d. h. vollständige Dissociation.

Die Dampfdrucke eines NH_4Cl-Präparates, das nur einen Tag getrocknet war, ergaben sich folgendermassen.

NH_4Cl (gewöhnliches)

Temp.	Druck in mm Hg
211°	9
245·5	43
261·0	71
287·5	167
307·0	286
332·0	544
335·0	784

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Horstmann[1]) erhaltenen überein.

NH_4Cl (Horstmann)

Temp.	Druck in mm
220°	13·7
260	68·7
300	259·5
340	778·1

Zum Vergleich diene Fig. 4.

Hieraus geht hervor, dass trockenes NH_4Cl offensichtlich denselben Dampfdruck hat wie gewöhnliches, d. h. wenn das Gleichgewicht

$$NH_4Cl \text{ (undissoc.)} \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

sich nicht eingestellt hat, ist der Druck des undissociierten NH_4Cl-Dampfes gleich dem Gesamtdruck der Dissociationsprodukte $NH_3 + HCl$ (undissociiertes NH_4Cl). Dass trocknes NH_4Cl einen so hohen Dampfdruck hat, ist schon aus Bakers[2]) Resultaten zu ersehen, da zur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 137 (1869).

[2]) Loc. cit.

Ausführung seiner Dichtebestimmungen der Druck des undissociierten NH_4Cl wenigstens eine Atmosphäre gewesen sein muss. Eine einfache Erklärung ist nach einer bekannten Theorie nicht möglich. Die danach thermodynamisch zu berechnenden Verdampfungswärmen für trocknes und gewöhnliches NH_4Cl sind daher dieselben. Danach würde NH_4Cl keine Dissociationswärme haben oder jedenfalls nur eine sehr kleine. Weitere Messungsreihen sind noch im Gange. Der Einfluss verschiedener NH_3- und HCl-Drucke auf die Dampfdrucke von trocknem

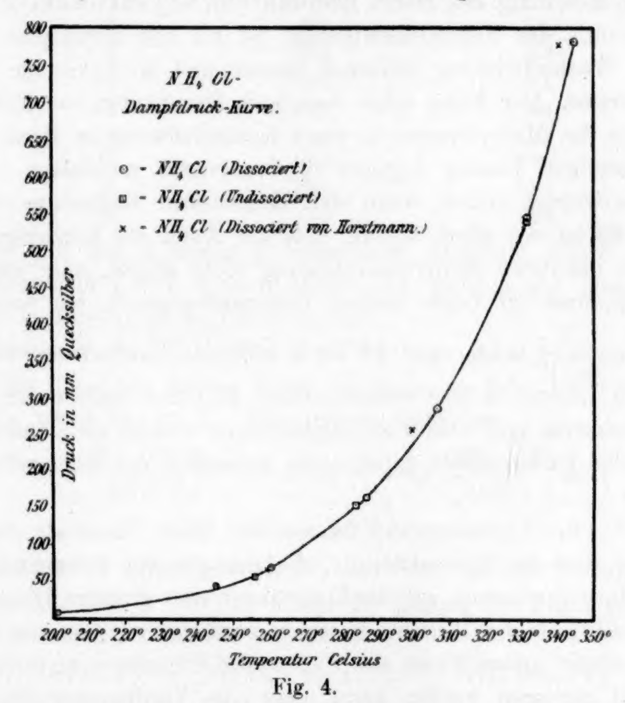


Fig. 4.

und gewöhnlichem NH_4Cl soll ebenfalls noch festgestellt werden. Erst dann wird eine vollständige Diskussion des obigen Resultats möglich sein. Da trocknes HCl und NH_3 sich nicht vereinigen, wie Baker und andere Forscher gezeigt haben, so ist ein Einfluss auf den Dampfdruck des trockenen NH_4Cl kaum zu erwarten, doch ist angesichts der Unerwartetheit der obigen Resultate eine experimentelle Feststellung erforderlich.

Herrn Prof. Abegg spreche ich für sein Interesse und für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aus.

Der Apparat wurde dann geöffnet. Hierdurch drang Feuchtigkeit ein, eine andere Kugel wurde angeschmolzen, der Apparat von neuem evakuiert und eine neue Dampfdruck- und Dampfdichtebestimmung in derselben Weise ausgeführt.

Temp. des NH_4Cl	= 323°
Temp. der Kugel	= 345°
Dampfdruck des NH_4Cl	= 420 mm
Vol. der Kugel	= 28·15 ccm
Menge des NH_4Cl in der Kugel	= 0·155 Millimol.

Hiernach liefert:

1 Mol NH_4Cl fest 1·98 Mol Gas,

d. h. vollständige Dissociation.

Die Dampfdrucke eines NH_4Cl-Präparates, das nur einen Tag getrocknet war, ergaben sich folgendermassen.

NH_4Cl (gewöhnliches)

Temp.	Druck in mm Hg
211°	9
245·5	43
261·0	71
287·5	167
307·0	286
332·0	544
335·0	784

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Horstmann[1]) erhaltenen überein.

NH_4Cl (Horstmann)

Temp.	Druck in mm
220°	13·7
260	68·7
300	259·5
340	778·1

Zum Vergleich diene Fig. 4.

Hieraus geht hervor, dass trockenes NH_4Cl offensichtlich denselben Dampfdruck hat wie gewöhnliches, d. h. wenn das Gleichgewicht

$$NH_4Cl \text{ (undissoc.)} \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

sich nicht eingestellt hat, ist der Druck des undissociierten NH_4Cl-Dampfes gleich dem Gesamtdruck der Dissociationsprodukte $NH_3 + HCl$ (undissociiertes NH_4Cl). Dass trocknes NH_4Cl einen so hohen Dampfdruck hat, ist schon aus Bakers[2]) Resultaten zu ersehen, da zur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **2**, 137 (1869).
[2]) Loc. cit.

Ausführung seiner Dichtebestimmungen der Druck des undissociierten NH_4Cl wenigstens eine Atmosphäre gewesen sein muss. Eine einfache Erklärung ist nach einer bekannten Theorie nicht möglich. Die danach thermodynamisch zu berechnenden Verdampfungswärmen für trocknes und gewöhnliches NH_4Cl sind daher dieselben. Danach würde NH_4Cl keine Dissociationswärme haben oder jedenfalls nur eine sehr kleine. Weitere Messungsreihen sind noch im Gange. Der Einfluss verschiedener NH_3- und HCl-Drucke auf die Dampfdrucke von trocknem

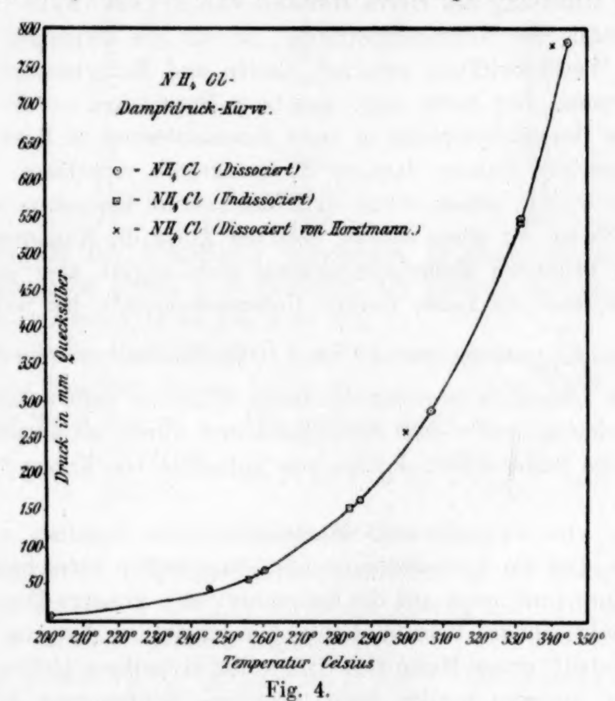


Fig. 4.

und gewöhnlichem NH_4Cl soll ebenfalls noch festgestellt werden. Erst dann wird eine vollständige Diskussion des obigen Resultats möglich sein. Da trocknes HCl und NH_3 sich nicht vereinigen, wie Baker und andere Forscher gezeigt haben, so ist ein Einfluss auf den Dampfdruck des trockenen NH_4Cl kaum zu erwarten, doch ist angesichts der Unerwartetheit der obigen Resultate eine experimentelle Feststellung erforderlich.

Herrn Prof. Abegg spreche ich für sein Interesse und für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aus.

Über die Reaktionen zwischen Säuren und Methylorange.

Von

V. H. Veley.

Die Mitteilung des Herrn Bohdan von Szyszkowski[1]): Beiträge zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung, ist für alle diejenigen, die sich mit der Wechselwirkung zwischen Säuren und Methylorange befassen, von Interesse. Der Autor zeigt, dass beim Durchleiten von Kohlensäure die Farbe des Methylorange in einer Kochsalzlösung in Rosa, in einer rein wässerigen Lösung dagegen in Orangegelb umschlägt. Ähnliche Resultate wurden erzielt, wenn statt Kohlensäure Essigsäure verwendet wurde. Es ist vor allem schade, dass der Autor die Konzentration der von ihm benutzten Methylorangelösung nicht angibt, aber ich möchte bemerken, dass im Laufe meiner Untersuchungen[2]), bei welchen der Indikator $\frac{1}{4.10^4}$-norm. war ($V = 4.10^4$), zu beobachten war, dass, wenn die Lösung in lose verschlossenen Kölbchen aufbewahrt oder in das Kolorimeter und wieder zurückgeschüttet wurde, sie allmählich eine orangegelbe Farbe erhielt, infolge von Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft.

Herr von Szyszkowski interpretiert seine Resultate durch die Annahme, dass die Kochsalzlösung, als Lösungsmittel betrachtet, auf die Kohlensäure (und auch auf die Essigsäure) eine grössere Dissociationskraft ausübt, als das Wasser. Indessen erscheint es, dass, im Hinblick auf die relativ grosse Masse des Salzes, die Hypothese nicht völlig von der Hand gewiesen werden kann, dass eine Verdrängung des Cl-Ions durch das HCO_3-Ion stattfindet, wodurch Salzsäure gebildet wird, welch letztere das rote Ion des Methylorange erzeugt.

Nach meinen Untersuchungen verursacht der Zusatz von 0·1 ccm einer $^1/_{400}$-norm. HCl-Lösung zu 20 ccm der $\frac{1}{4.10^4}$-norm. Methylorangelösung eine messbare Farbenänderung der letztern. Die Konzentration der Salzsäure (im Gemisch) ist daher $\frac{1}{400.200} = \frac{1}{80000}$-norm. (oder $V = 8.10^4$). Die Wirkungen sukzessiver Zusätze von 0·1 ccm Salzsäure

[1]) Diese Zeitschr. **58**, 420 (1907).

[2]) Diese Zeitschr. **57**, 147 (1906); auch Journ. Chem. Soc. **91**, 156 (1907).

sind in der folgenden Tabelle angegeben (Erklärung der Bezeichnungsweise siehe meine frühere Abhandlung S. 154).

$V = 8.10^4$.

x	y (gefunden)	y (berechnet)
1	0·6 }	
2	1·2 }	
3	2·1 }	
4	3·9 }	
5	5·1	5·1
6	6·6	6·6
7	8·4	8·1
8	10·2	9·6
9	11·4	11·1
10	12·9	12·6
11	14·1	14·1
12	15·3	15·6

Die mit der Klammer } versehenen Resultate liegen auf einer logarithmischen Kurve $y = (0{\cdot}23)2x$, die übrigen auf einer geraden Linie $y = kx - b$, ($k = 1{\cdot}5$, $b. = 2{\cdot}4$).

Wenn wir die Möglichkeit der Verdrängung des Cl-Ions durch das HCO_3-Ion ins Auge fassen, haben wir $k_{H_2CO_3} = 3{\cdot}04 \,.\, 10^{-7}$ (angenähert $3 \,.\, 10^{-7}$), wenn $k_{HCl} = 1$. Wir nehmen daher an:

$$\text{I} \quad \frac{(H^{\cdot}).(HCO_3')}{(H_2CO_3)} = 3 \,.\, 10^{-7}, \quad \text{II} \quad \frac{(H^{\cdot}).(Cl')}{(HCl)} = 1$$

und:

$$\text{III} \quad (Cl') + (HCl) = (Na^{\cdot}).$$

Nun ist IV $(H_2CO_3) + (HCO_3') = 0{\cdot}03$, da die Lösung mit CO_2 gesättigt ist, und V $(Na^{\cdot}) = 2$, da die Lösung mit $NaCl$ gesättigt ist.

Wir erhalten demnach angenähert:

$$(H^{\cdot}) = 6 \,.\, 10^{-5}, \quad (HCO_3') = 17 \,.\, 10^{-5}, \quad (HCl) = 12 \,.\, 10^{-5},$$

wonach das Teilungsverhältnis der $NaOH$ zwischen HCl und H_2CO_3:

$$\frac{(Cl')}{(HCO_3')} = \frac{2}{17 \,.\, 10^{-5}} = \frac{10000}{0{\cdot}8}$$

beträgt.

Es werden also acht Mole $NaHCO_3$ auf 100000 Mole $NaCl$ gebildet oder 1 auf 12500. Es wurde jedoch gefunden, dass ein Mol HCl in 80000 Litern eine messbare Änderung des Methylorange hervorruft. Eine Erklärung der Verfärbung des Methylorange durch einen Austausch des HCO_3-Ions gegen das Cl-Ion wäre also möglich, vorausgesetzt, dass das neutrale Kochsalz infolge der Massenwirkung (nach Arrhenius) keine grössere Zurückdrängung der Dissociation bewirkte, als im Verhältnis 800:125.

Die Beobachtungen von Salm[1]) über diese Verhältnisse sind von Interesse. Dieser Autor benutzte, wie ich, eine kolorimetrische Methode, obgleich seine Arbeitsweise von der meinigen völlig abweicht. Die Herstellung seiner Lösungen geschah durch Zusatz einer bestimmten Anzahl von Tropfen einer $^1/_{100}$-mol. Lösung von Methylorange zu einem gegebenen Volumen (300 bis 400 ccm) einer $^1/_{10}$-norm. Kochsalzlösung. Er kam im Falle dieses Indikators zum Werte $(C_{H^\cdot}) = K = 4.10^{-4}$ für die Wasserstoffionkonzentration. In der Tabelle der Farbenumschläge gibt Herr Salm die Werte 1.10^{-4}-norm. $H^\cdot$ für die Erzeugung der Orangefarbe von Methylorange, 1.10^{-3} $H^\cdot$ für das Orangerot und 2-norm. $H^\cdot$ für die rote Farbe. Die Werte, die sich aus meinen Beobachtungen ohne Kochsalzlösung, die zu Irrtümern Veranlassung geben kann, und bei einer Konzentration des Indikators von $\frac{1}{4.10^4}$-Normalität ableiten, sind von viel niedrigerer Grössenordnung.

Die von mir benutzte Methylorangekonzentration war so gewählt, dass sie bei meiner Versuchsmethode die grösste Zahl von Beobachtungen gestattete. Verdünntere Lösungen wären natürlich gegen die Reaktion der zugesetzten Säure, z. B. der Salzsäure, empfindlicher gewesen.

Im Falle der Essigsäure ist die Verdrängung des Chlorions durch das Acetation und die daraus folgende Freimachung von Salzsäure noch wahrscheinlicher, als im Falle der Kohlensäure, da eine ähnliche Berechnung, wie die oben angeführte, eine Verteilung der Natronlauge zwischen Salz- und Essigsäure im Verhältnis 94 : 6 ergibt.

Es scheint deshalb nicht möglich, den von Herrn Szyszkowski aus seinen Resultaten gezogenen Schlussfolgerungen beizupflichten und anzunehmen, dass die Salzlösung das Dissociationsvermögen der Kohlen- und Essigsäure erhöht. Es findet vielmehr infolge der Massenwirkung eine Verdrängung statt unter Bildung von Salzsäure, welch letztere mit dem Methylorange reagiert. Die gleichen Erwägungen sind auch auf Kalium- und Baryumchlorid anwendbar.

Bei den Nitraten stösst man auf experimentelle Schwierigkeiten, da, wie ich bei meinen Arbeiten über Salpetersäure fand, Lösungen von deren Salzen trotz der Reinigung durch Umkristallisieren immer Spuren von Nitriten enthalten. Letztere entstehen zweifellos durch Einwirkung der im Wasser spurenhaft enthaltenen organischen Substanzen, wenn das Wasser nicht durch Ausfrieren oder Destillation aus einer Platinblase besonders gereinigt wurde.

Auch ein Kohlensäurestrom setzt, wenn er nicht besonders gereinigt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 471 (1906).

ist, aus diesen unreinen Nitraten salpetrige Säure in Freiheit und, wie wohlbekannt ist, vermindert diese Säure die orangerote oder rote Farbe des Methylorange.

Was das Natriumsulfat anbetrifft, mit welchem Herr von Szyszkowski keine Farbenänderung des Methylorange beobachtete, so ist die Konzentration der Lösung nicht angegeben. Da aber dieses Salz, auf Anhydrid berechnet, in Wasser bei Zimmertemperatur viel weniger löslich ist, als das Natriumchlorid, so kann die verhältnismässige Abnahme der möglichen Massenwirkung die verhältnismässige Abnahme der Affinitätskonstanten mehr als aufwiegen, da $\frac{S^{10^0}_{[NaCl]}}{S^{10^0}_{[Na_2SO_4]}} = \frac{35{\cdot}9}{9}$, angenähert 4 : 1 ist, dagegen $\frac{k_{HCl}}{k_{1/2\,H_2SO_4}} = \frac{1}{0{\cdot}65}$ oder angenähert 1·5 : 1.

Ausserdem möchte ich bemerken, dass von den zahlreichen, von mir nach der Methylorangemethode untersuchten Säuren Schwefelsäure die wenigst befriedigenden Resultate liefert, denn obgleich die Wirkung der wenigen ersten Zusätze der allgemeinen Gleichung $y = kx - b$ entsprechen, so wachsen später die Differenzen $y' - y$ sehr schnell, ähnlich wie bei Methylmalonsäure oder andern zweibasischen organischen Säuren mit hohen Ionisationskonstanten.

Die mit Schwefelsäure erhaltenen Resultate (im Vergleich zu denjenigen mit Salzsäure, die sich der Gleichung $y = kx - b$ anschliessen), stimmen mit dem allgemeinen Ergebnis meiner Untersuchung überein, dass nämlich, je mehr die Ionisation mit der Verdünnung zunimmt, desto grösser die Wirkung einer Konzentrationssteigerung auf die Methylorangelösung ist. Ein Vergleich der Zahlen für die äquivalente Leitfähigkeit von Salzsäure und Schwefelsäure für gleiche Konzentrationen nach Kohlrausch und Holborn[1]), berechnet nach einer allgemeinen Funktion $\frac{\alpha^n}{(1-\alpha)^m v} = k$, genügt zur Erklärung der Unterschiede dieser beiden Säuren.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass ich jetzt die Hydrolyse einwertiger und zweiwertiger organischer Basen nach der Methylorangemethode untersuche. Diese Untersuchung bildet die Fortsetzung meiner Arbeit über die Hydrolyse der Hydrochloride der Aminosäuren, von welchen ich gezeigt habe, dass sie bei genügend hoher Verdünnung vollständig in die Aminosäure und Salzsäure gespalten sind. Ich hoffe, die Ergebnisse in Bälde dieser Zeitschrift mitteilen zu können.

[1]) Das Leitvermögen der Elektrolyte 161 (1898).

Dichten einiger geschmolzener Salze und deren Mischungen bei verschiedenen Temperaturen.

Von

Richard Lorenz, H. Frei und A. Jabs.

Von ältern Messungen bezüglich Dichten geschmolzener Salze seien nur die von Poincare[1]) der Vollständigkeit halber erwähnt. Genauere Bestimmungen aus der neuern Zeit sind wohl nur diejenigen von G. Tammann und Erich Brunner[2]). Alles in allem ist unsere Kenntnis auf diesem Gebiete recht lückenhaft, und doch besitzt gerade die Bestimmung der Dichte für die Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissociation geschmolzener Salze eine erhebliche Bedeutung, weil ja nur mit Hilfe sehr genauer Dichtezahlen eine einigermassen sichere Bestimmung der Konzentration (im chemischen Sinne) möglich ist.

Wir bedienten uns bei den nachfolgenden Bestimmungen im wesentlichen der von Tammann und Brunner angegebenen Methode, an der wir jedoch einige kleine Änderungen anbrachten. Diese Methode besteht in der Ermittlung des Auftriebes eines Senkkörpers von bekannten Dimensionen, ähnlich wie dies bei der Verwendung der Mohr-Westphalschen Wage bei Flüssigkeiten der Fall ist. Als Senkkörper diente ein zylindrischer Körper aus Platin von 3·5 cm Länge, 5 mm Durchmesser und 10 g Masse, der an einem langen, dünnen Platinfaden aufgehängt war und in das in einem elektrisch geheizten Ofen befindliche Bad eintauchte. Wir verwendeten die Mohr-Westphalsche Wage, die in genügender Höhe unter Anwendung geeigneter Schutzmassregeln über dem Ofen aufgestellt war, um sie vor Erwärmung zu schützen. Das Volumen des Senkkörpers wurde in Wasser von 17° bestimmt, bzw. es wurde der hierbei erhaltene Auftrieb an der Wage durch geeignete Balanziergewichte, welche an den Wagebalken angeschraubt werden konnten, ungefähr ausgeglichen und der genaue Ausgleich durch Reitergewichte herbeigeführt. Dann wurde die Wage unter Konstant-

[1]) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. II. S. 215. Halle a. S. 1905.

[2]) Erich Brunner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 350 (1904).

lassung des ungefähren Ausgleichs abermals genau in Luft mittels der nötigen Reitergewichte ausbalanziert, und endlich wurden die Messungen in der Weise gemacht, dass der genaue Ausgleich des Auftriebs in der Schmelze mittels der Reiter stets unter Beibehaltung des ungefähren Ausgleichgewichts vorgenommen wurde. Bezeichnet a das zum genauen Ausgleich nötige Reitergewicht in Luft, ebenso b dasselbe in Wasser und c das in der Schmelze, so ist das (unkorrigierte) spezifische Gewicht der Schmelze $\frac{c-a}{b-a}$. An den so gefundenen Werten muss noch die Korrektion wegen der Volumenausdehnung des Senkkörpers durch die Wärme angebracht werden. Wir benutzten hierzu die Angaben von L. Holborn und Day[1]). Hiernach ist die Länge eines Platinstabes (l_t) bis zur Grenze von 1000°, wenn l_0 die Länge des Stabes bei 0° ist, durch die Formel gegeben:

$$l_t = l_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Hierbei ist $\alpha = 8868.10^{-9}$ und $\beta = 1324.10^{-12}$.

Die kubische Ausdehnung eines Volumens v_0 beträgt dann $v_t = v_0 l_t^3$. Wir berechneten hieraus folgende Tabelle für das Volumen der Volumeneinheit des Platins für verschiedene Temperaturen:

t^0	v_t	$t\frac{dv}{dt}$
0	1·0000	—
300	1·0083	0·83 %
400	1·0114	1·14
500	1·0144	1·44
600	1·0175	1·75
700	1·0208	2·08
800	1·0240	2·40
900	1·0274	2·75
1000	1·0309	3·09

Die Werte $t\frac{dv}{dt}$ stellen die an den Messungen anzubringende Volumenkorrektur dar. Sie wurden in Koordinatenpapier eingetragen, um die dazwischenliegenden Werte durch graphische Interpolation ablesen zu können. Bei den ersten Beobachtungsserien, welche bei fallender Temperatur ausgeführt wurden, zeigte es sich, dass die Resultate besonders in der Nähe der Erstarrungspunkte ungenau werden. Dies

[1]) Ann. der Phys. [4] 4, 104 (1901). Siehe auch Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen. 3. Aufl. (1905) 207.

rührt davon her, dass der Schwimmer kleine auf- und abpendelnde Bewegungen ausführt, so dass der aus der Schmelze auftauchende Faden mit dieser benetzt wird. Durch die Wärmeleitungsfähigkeit des Drahtes kühlt die anhaftende Schmelze schneller ab, als die Oberfläche des Bades und erstarrt an dem Faden. Es entsteht ein Knötchen, dessen Gewicht die Messungen entstellt. Im Gegensatz zu der sonst mit Recht gebräuchlichen Maxime, bei fallender Temperatur zu beobachten, empfiehlt es sich, aus diesen Gründen, Dichtemessungen in der Nähe des Erstarrungspunktes bei steigender Temperatur auszuführen. Um Fehler durch mangelhaften Wärmeausgleich zu vermeiden, muss die Temperatur so langsam als möglich gesteigert werden. Bei den vorliegenden Versuchen wurde vielfach die Temperaturerhöhung von 200^0 in $1^1/_2$ bis 2 Stunden erreicht.

Es ist wichtig, die Temperaturmessung so genau als möglich zu gestalten. Es wurde zu diesem Zwecke die in der Arbeit von R. Lorenz und H. T. Kalmus[1]) beschriebene Methode verwendet. Neben das Fernrohr, mit Hilfe dessen die Galvanometerausschläge für die Temperatur aufgenommen wurden, wurde ein zweites Fernrohr aufgestellt, mit Hilfe dessen die Hebelausschläge an der Spitze der Mohrschen Wage aus der Ferne beobachtet werden konnten. Man legt nun jeweils ein bestimmtes Reitergewicht auf die Wage, bzw. verändert die Stellung des Reiters auf dem Hebelarm so, dass er bei steigender Temperatur der Schmelze zu klein ist, und umgekehrt. Mit der Änderung der Temperatur wird dann die Wage durch den Nullpunkt gehen. Dieser Augenblick wird an dem Fernrohre abgelesen, und man sorgt, dass er zwischen zwei Ablesungen der Temperatur hineinfällt, die man mittels des zweiten Fernrohres bestimmt.

Resultate.

Es seien zuerst die Resultate bezüglich der reinen Substanzen besprochen. Die Dichte (γ) derselben wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich, dass sich die Beobachtungen in allen untersuchten Fällen durch eine Formel von der Form $\gamma = a + bt$ wiedergeben lassen, in welcher a und b Konstante, γ das Gewicht von 1 ccm und t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet.

Kaliumnitrat. Bei diesem Salze sei ein grösserer Teil einer Beobachtungsserie wiedergegeben, um den Genauigkeitsgrad der Methode zu zeigen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 17 (1907).

Temperatur	γ gef.	γ korr.	γ ber.	Fehler
492·5	1·774	1·749	1·748	— 0·057 %
497	1·771	1·746	1·746	± 0·
480	1·780	1·755	1·756	+ 0·057
475	1·784	1·759	1·759	± 0·
450	1·796	1·773	1·774	+ 0·056
427	1·809	1·787	1·788	+ 0·056
415	1·815	1·793	1·795	+ 0·11
407	1·822	1·800	1·800	± 0·
387	1·828	1·808	1·812	— 0·22
385	1·834	1·814	1·813	— 0·055
371	1·841	1·822	1·821	— 0·055
355	1·847	1·829	1·831	+ 0·11
348	1·854	1·835	1·835	± 0·

In der vorstehenden Tabelle bedeutet γ gef. die direkt beobachteten Werte, γ korr. dieselben, wie oben ausgeführt durch die Volumenzunahme des Schwimmers korrigiert, γ ber. die Werte, welche sich nach der folgenden Interpolationsformel ergeben:

$$\gamma = 2{\cdot}044 - 0{\cdot}0006\,t.$$

In dieser Formel und in den Bestimmungen ist die dritte Dezimale als unsicher anzusehen. Der Schmelzpunkt wurde zu 329° gefunden. Frühere Untersuchungen ergaben 333°. Für die andern Substanzen werden im folgenden nur die Schlussresultate angegeben.

Natriumnitrat. Die Beobachtungen lassen sich im Temperatur intervall von 320 bis 515° durch die Formel darstellen:

$$\gamma = 2{\cdot}12 - 0{\cdot}0007\,t.$$

Der Schmelzpunkt wurde bei 310° gefunden. Frühere Beobachtungen (Lorenz und Kalmus) ergaben 308°.

Bleichlorid. Die Beobachtungen lassen sich im Temperaturintervall von 522 bis 740° durch die Formel darstellen:

$$\gamma = 5{\cdot}627 - 0{\cdot}00144\,t.$$

Der Schmelzpunkt wurde ungefähr zu 512° gefunden. Frühere Beobachtungen ergaben 506° (Lorenz und Weber) und 498° (Lorenz und Kalmus).

Bleibromid. Die Beobachtungen lassen sich im Temperaturintervall von 600 bis 800° durch die Formel darstellen:

$$\gamma = 6{\cdot}175 - 0{\cdot}00145\,t.$$

Kadmiumchlorid. Die Beobachtungen lassen sich im Temperaturintervall von 600 bis 800° durch die Formel darstellen:

$$\gamma = 3{\cdot}731 - 0{\cdot}000685\,t.$$

Kaliumbromid. Die Beobachtungen lassen sich im Temperaturintervall von 600 bis 800° durch die Formel darstellen:

$$\gamma = 2{\cdot}626 - 0{\cdot}00081\,t.$$

Diese Zahlen stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Tammann und Brunner, welche dieses Salz ebenfalls beobachteten und dafür die Formel erhielten:

$$\varsigma = 1{\cdot}991 - 0{\cdot}8\,\frac{t - 900}{1000}.$$

Dies ergibt, in die in dieser Arbeit gewählte Bezeichnungsweise umgerechnet, die Formel:

$$\gamma = 2{\cdot}711 - 0{\cdot}0008\,t,$$

welche, wie ersichtlich, mit der unsern in weitgehendem Masse übereinstimmt

Natriumchlorid. Es wurden nur drei Beobachtungen gemacht; dieselben ergaben:

$t =$	850°	900°	950°
$\gamma =$	1·502	1·489	1·464

Eine Formelberechnung aus so wenigen Beobachtungen wurde nicht angestellt. Diese Zahlen stehen jedoch in Übereinstimmung mit der von Tammann und Brunner für dieses Salz gefundenen Formel:

$$\varsigma = 1{\cdot}500 - 0{\cdot}54\,\frac{t - 900}{1000}.$$

Diese ergibt, auf unsere Bezeichnungen umgerechnet:

$$\gamma = 1{\cdot}986 - 0{\cdot}00054\,t.$$

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die von Tammann und Brunner ermittelten Formeln für einige andere Chloride hergesetzt, nachdem nachgewiesen ist, dass unsere Beobachtungen, soweit sie sich auf dieselben Salze beziehen, mit denen von Tammann und Brunner übereinstimmen.

Kaliumchlorid. Die Formel von Tammann und Brunner:

$$\varsigma = 1{\cdot}450 - 0{\cdot}57\,\frac{t - 900}{1000}$$

ergibt umgerechnet:

$$\gamma = 1{\cdot}963 - 0{\cdot}00057\,t.$$

Natriumbromid. Die Formel:

$$\varsigma = 2{\cdot}2125 - 0{\cdot}8\,\frac{t - 900}{1000}$$

ergibt umgerechnet:

$$\gamma = 2{\cdot}9325 - 0{\cdot}0008\,t.$$

Lithiumchlorid. Die Formel:

$$\varsigma = 1{\cdot}375 - 0{\cdot}43 \frac{t - 900}{1000}$$

ergibt umgerechnet:

$$\gamma = 1{\cdot}762 - 0{\cdot}00043\, t.$$

Ausser den soeben besprochenen reinen Salzen wurden auch Mischungen untersucht, und zwar wurde hierbei nicht nur nach der Konzentration, sondern auch bei den verschiedenen Konzentrationen nach der Temperatur variiert. Es ergab sich, dass die Abhängigkeit der Dichte sowohl von der Temperatur, als auch von dem Mischungsverhältnis in Molekularprozenten in jedem Falle annähernd durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann. Die Kombination beider Funktionen ergibt für die Abhängigkeit der Dichte von dem Mischungsverhältnis in Molekularprozenten und der Temperatur eine Funktion, die eine Fläche zweiten Grades darstellt von der allgemeinen Form:

$$\gamma = a - bt + c \,.\, N \,.\, t + dN,$$

wo a, b, c, d Konstante bedeuten und N die Anzahl der Moleküle der einen Komponente, $(1 - N)$ die Anzahl der Moleküle der andern Komponente.

Bleichlorid und Kaliumchlorid. Enthält eine Mischung N Mole $PbCl_2$ und $(1 - N)$ Mole KCl, so ist die Dichte:

$$\gamma = 2{\cdot}3375 - \frac{7}{8000} \cdot t + \left(3{\cdot}316 - \frac{28{\cdot}1}{50000}\, t\right) N.$$

Um auch hier an einem Beispiele zu zeigen, in welchem Grade Beobachtungen und Formel übereinstimmen, seien aus der sehr grossen Anzahl von Beobachtungen einige wenige aufs Geradewohl herausgegriffen und mit den Ergebnissen der Formel verglichen:

t	N	γ gef.	γ ber.	Fehler
500	0·97	4·856	4·843	— 0·27
500	0·61	3·75	3·75	± 0
500	0·40	3·09	3·11	+ 0·56
550	0·85	4·406	4·406	± 0
600	0·85	4·338	4·34	+ 0·05
650	0·85	4·27	4·28	+ 0·24
750	0·61	3·443	3·446	+ 0·09
800	0·40	2·777	2·78	+ 0·11
850	0·25	2·29	2·30	+ 0·43
900	0·167	2·072	2·06	— 0·38

Trotz dieser sehr bemerkenswerten Übereinstimmung muss betont werden, dass die gegebene Formel erst für Werte von ca. $N = 0{\cdot}97$ an gilt. Extrapoliert man aus ihr die Werte für $N = 1$ (reines Blei-

chlorid), so erhält man etwas zu hohe Resultate, weil sich die Kurven ganz in der Nähe des reinen Salzes krümmen.

Bleichlorid und Bariumchlorid. Die Beobachtungen lassen sich wiedergeben durch die Formel:

$$\gamma = 3{\cdot}46 - \frac{8}{30000}t + \left(2{\cdot}04 - \frac{1}{1000}t\right)N; \quad N = 1 \text{ für } PbCl_2.$$

Bleibromid und Kaliumbromid. Die Beobachtungen lassen sich wiedergeben durch die Formel:

$$\gamma = 3{\cdot}48 - \frac{1}{600}t + \left(2{\cdot}786 + \frac{1}{15000}t\right)N; \quad N = 1 \text{ für } PbBr_2.$$

Kadmiumchlorid und Kaliumchlorid. Es wurden nur wenige Beobachtungen gemacht, so dass davon abgesehen wurde, eine Formel zu berechnen.

Es seien die Beobachtungen selbst angeführt.

$t =$	600	650	700	750	800
$2CdCl_2 + KCl$	2·715	2·681	2·647	2·613	2·579
$CdCl_2 + 2KCl$	2·181	2·147	2·112	2·078	2·044

Aus den Messungen der Dichte eines geschmolzenen Salzes oder einer Mischung kann die Konzentration der Schmelze (ausgedrückt in chemischen Normalitäten) berechnet werden. Es ist $1000\,\gamma$ das Gewicht eines Liters. Bezeichnet man ferner das Formelgewicht der betreffenden Substanz mit M, so ist die Konzentration $C = \frac{1000\,\gamma}{M}$. Die Konzentration einer reinen Schmelze, als Funktion der Temperatur ausgedrückt, ist also:

$$C = \frac{1000}{M} \cdot (a + bt).$$

Diese Konzentration ändert sich also mit der Temperatur in erster Annäherung linear.

Die Konzentration einer Mischung als Funktion der Temperatur und des molekularen Mischungsverhältnisses ergibt sich zu:

$$C = \frac{1000\,.\,N}{N\,.\,M + (1 - N)\,M_1}(a + bt + eNt + dN).$$

Für konstante Temperatur ändert sich also die Konzentration nach dem molekularen Mischungsverhältnis demgemäss nach einer Gleichung zweiten Grades.

Zürich, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie am eidg. Polytechnikum.

Wintersemester 1905/06, Sommersemester 1906 und Sommersemester 1907.

Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen.

Von

A. Hantzsch und G. Wiegner.

In einer gleichbetitelten Abhandlung[1]) hat der eine von uns auf Grund der Versuche von E. Pinoff, J. A. Lloyd und T. S. Moore den Verlauf der Absorption von Ammoniakgas durch feste organische Säuren und von Salzsäuregas durch feste Aminbasen verfolgt. Hierdurch sollte festgestellt werden, ob sich Pseudosäuren von echten Säuren und Pseudobasen von echten Basen im festen Zustande durch ihre Absorptionsgeschwindigkeiten gegenüber Ammoniak oder Salzsäure unterscheiden. Die hierbei gewonnenen Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Die Vorgänge, die theoretisch eigentlich nach Nernsts Theorie der Reaktionen in heterogenen Systemen[2]) hätten behandelt werden müssen, was aber wegen der Kompliziertheit der Reaktionsbedingungen auf grosse Schwierigkeiten stiess, liessen sich praktisch durch die folgenden, relativ einfachen Gleichungen annähernd darstellen, die den Reaktionen in homogenen Systemen entsprechen, hier aber natürlich nur als Annäherungsformeln für sehr verwickelte Prozesse anzusehen sind.

Reaktionen im absoluten oder stark überschüssigen (mit Luft) verdünnten Ammoniak ergaben für viele echte Säuren annähernd „Absorptionskonstanten" nach der Gleichung erster Ordnung:

$$k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

Reaktionen in der molekularen Menge verdünnten Ammoniakgases aber annähernd Konstanten nach der Gleichung zweiter Ordnung:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x) \cdot a}.$$

[1]) Zeitschr f. physik. Chemie **48**, 287 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 54 und 63 (1904).

Während nun aber dieser Vorgang bei echten Säuren (ebenso wie die Addition von Salzsäuregas bei echten Basen) eine direkte Addition bedeutet:

$$XOH + H_3N \rightleftarrows XONH_4,$$

handelt es sich bei Pseudosäuren (und Pseudobasen) nicht nur um Anlagerungen, sondern gleichzeitig auch um Umlagerungen, z. B.:

$$X\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + H_3N \rightleftarrows XONH_4.$$

Pseudosäure Salz der echten Säure

Dementsprechend könnten Pseudosäuren (und Pseudobasen) bei Berechnung der Absorptionsgeschwindigkeit keine Konstanz für k_1 und k_2 ergeben. Die genauere Nachprüfung dieser Verhältnisse hat jedoch zu dem Resultat geführt, dass wegen mannigfaltiger und kaum zu beseitigender Störungen und äusserer Fehlerquellen die Reaktionen zwischen dem festen Stoffe und dem Gase (Ammoniak oder Salzsäure) so kompliziert verlaufen, dass allgemeine Gesetzmässigkeiten und besonders charakteristische Unterschiede zwischen echten Säuren und Pseudosäuren, sowie zwischen echten Basen und Pseudobasen nicht nachzuweisen sind.

Reaktionsstörungen sind bereits in der genannten Arbeit konstatiert worden; es wurde zwischen Störungen physikalischer Natur (Veränderung der absorbierenden Oberfläche) und Störungen chemischer Natur (Verschiebung des Gleichgewichts bei hohem Partialdruck des Ammoniumsalzes und geringer Ammoniakkonzentration) unterschieden.

Die Grösse der Absorptionskonstanten wurde als abhängig gefunden von der Konzentration des Ammoniakgases, dem Druck, der Temperatur, der Zerkleinerung der festen Substanz, von der Menge des beigemischten Glaspulvers und der Berührung mit dem Ammoniak. Trotzdem schien wenigstens Parallelismus zwischen Absorptions- und Dissociationskonstanten vorhanden zu sein; ausgesprochene Säuren mit noch gut bestimmbaren Dissociationskonstanten sollten nur wenig verschiedene Absorptionskonstanten besitzen, während sehr schwache Säuren durch verschiedene Grösse ihre Absorptionskonstanten sich scharf zu unterscheiden schienen.

I. Kritik und Wiederholung der frühern Versuche.

1. Eudiometerversuche.

Bei Wiederholung der Versuche benutzten wir für absolutes und verdünntes Ammoniak die bereits früher angewendeten Eudiometer.

Das Ammoniak wurde teils der Bombe entnommen, teils aus konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung entwickelt; es wurde meist durch die Stassche Mischung[1]), das Salzsäuregas durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Quecksilber wurde durch längeres Erhitzen auf 150° entwässert, auch das Eudiometer, falls es auf völlige Trockenheit ankam, bei 200° getrocknet. Das Fett des Abschlusshahnes, sowie das zur feinern Verteilung der festen Substanz dienende Glaspulver (zerriebenes und gebeuteltes Jenenser Bombenglas) absorbierten, wie nochmals konstatiert wurde, keine bemerkenswerten Mengen Ammoniak. Die Temperatur des Aussenraumes wurde auf 0·3° konstant gehalten. Die Abwesenheit von Luft in den Gasen wurde durch Einleiten in Wasser und vollständige Absorption erwiesen. Zur Feststellung des Anfangspunktes wurde zuerst die durch das gefüllte Röhrchen verursachte Depression des Quecksilbers bestimmt, dann das Gas eingefüllt, dessen Volumen abgelesen und das um die Quecksilberdepression vermehrte Volumen als Anfangswert notiert. Auf diese Weise ist der Fehler viel geringer als bei den frühern Versuchen. Die feste Substanz wurde in der früher angegebenen Weise präpariert und eingeführt.

Versuchsfehler. Sehen wir zunächst vom Anfangs- und Endpunkt der Reaktion ab, so beträgt der Ablesefehler im Eudiometer ± 0·1 ccm, bei langsam verlaufenden Reaktionen kann man sogar bis auf 0·05 ccm ablesen. Strittig bleibt aber bei den bisherigen Eudiometerversuchen die Feststellung der Nullpunkte (Anfangs- und Endpunkt) der Reaktion. Der Anfangspunkt wurde beobachtet, indem man das Substanzröhrchen im gefüllten Eudiometer emporsteigen liess, das Eudiometer sofort senkte und den Anfangspunkt notierte. Auf diese Weise kann jedoch ein ganz beträchtlicher Fehler entstehen. Da in der ersten Minute starke Säuren bereits fast 2·5 ccm absorbieren, so kann der Fehler im Anfangspunkt oft 0·5 ccm betragen. Das Endvolumen wurde von Pinoff bei allen Versuchen zu 23·5 ccm angenommen. In Wirklichkeit weicht es natürlich ganz beträchtlich von diesem Mittelwerte ab (wie untenstehende kleine Tabelle zeigt). T. S. Moore und J. A. Lloyd berechneten das Endvolumen aus abgewogener Menge, Druck und Temperatur. Das wirklich beobachtete Endvolumen differiert im Durchschnitt von diesem berechneten um etwa 1 ccm, wie die folgende Tabelle zeigt, die den unveröffentlichten Aufzeichnungen T. S. Moores entnommen ist. Die Beobachtung geschah meist

[1]) Lieb. Ann. **299**, 267 (1898).

nach 24 Stunden, einer Zeit, die hinlänglich zureichend ist, um den stationären Endzustand auf ca. 1 % zu erreichen[1]).

Substanz	Endvolumen a ber.	Endvolumen a beob.	Differenz
Antibenzaldoxim	24·45	23·80	— 0·65
Hexanitrodiphenylamin	47·10	47·40	+ 0·30
Phtalsäure	23·45	23·00	— 0·45
Oxalsäure	23·80	23·10	— 0·70
Weinsäure	23·64	21·40	— 2·24
Zitronensäure	23·51	23·20	— 0·31
Nitrosoorcin	23·45	23·50	+ 0·05
Nitrosorcinmethyläther	23·56	24·10	+ 0·54
p-Nitrophenol	36·07	35·20	— 0·87
o-Nitrokresol	23·93	22·90	— 1·03
o-Nitrobenzoesäure	24·10	24·11	+ 0·01
p-Nitrobenzoesäure	47·80	47·00	— 0·80
p-Oxybenzoesaures Methyl	24·56	23·60	— 0·96
p-Oxybenzophenon	23·25	21·45	— 1·80

Von diesen 14 Fällen wurde das Endvolumen zehnmal zu hoch berechnet, und viermal wurde mehr absorbiert als berechnet war. Die Abweichung nach unten betrug im Mittel 0·98 ccm, nach oben 0·09 ccm. Wichtig ist ferner, dass man nicht einmal für ein und dieselbe Substanz konstante Endvolumina erhält. So absorbierte Acetanilid unter sonst gleichen Bedingungen in 100 %iger Salzsäure statt wie berechnet 22·32 ccm, vielmehr 1. 21·57 ccm, 2. 22·62 ccm, 3. 20·68 ccm HCl, wobei die bei verschiedenem Druck und Temperatur gemessenen Endvolumina auf 760 mm und 0° reduziert worden sind.

Die erhaltenen Abweichungen, die sich jedenfalls dadurch erklären, dass einzelne Partien der festen Substanz zusammensinterten und die eingeschlossenen Teile der Absorption unzugänglich machten, sind recht verschieden und zeigen, dass man sich bei Einsetzung des berechneten Wertes ganz beträchtlich vom wirklichen Reaktionsverlauf entfernt, und dass man wegen der verschieden grossen Abweichungen selbst für ein und dieselbe Substanz recht verschiedene Reaktionskurven erhalten kann.

Die Konstanz des Druckes ist bei den Eudiometerversuchen einigermassen dadurch gewahrt, dass man das Eudiometer möglichst oft nachrückt. Die kleinen Druckdifferenzen, die auch dann noch bestehen, haben, wie sich zeigen lässt, relativ geringen Einfluss. Anders ist es mit der Konstanz der Temperatur beschaffen. Zwar konnte in einem

[1]) Ostwald, Verwandtschaftslehre II, 2, 210.

dazu geeigneten Zimmer bei nicht zu langer Versuchsdauer die Aussentemperatur auf 0·3° konstant erhalten werden. Es ist aber unmöglich, die durch die Wärmetönung der Reaktion entstehende, oft recht beträchtliche Temperatursteigerung bei schnell verlaufenden Prozessen hintanzuhalten. Diese Temperatursteigerungen werden namentlich zu Anfang der Reaktion im eng verschlossenen Rohre kaum ausgeglichen werden können. Für Reaktionen, die mit hohen Wärmetönungen verlaufen, wird man also nur in Ausnahmefällen Konstanten aus den Gleichungen erhalten, nämlich nur dann, wenn sich Wärmeleitung und -strahlung einerseits und Reaktionswärme anderseits so kompensieren, dass die Temperatur annähernd konstant bleibt. So ist es zweifellos hierauf zurückzuführen, dass von 12 Versuchen mit Benzoesäure unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mengen Glaspulver, verschieden hergestellte Präparate) nur ein einziger gute Konstanten ergab, während die übrigen steigende oder sinkende Werte ergaben, je nachdem der eine oder der andere Faktor überwog. Da der Hauptteil der Wärmeabfuhr durch Leitung vermittelt wird, diese aber von den Kontaktflächen des Röhrchens mit Glas und Quecksilber abhängt, so sieht man, dass selbst die Lage des Röhrchens im Eudiometer von Einfluss werden kann, und dass unterschiedlicher Reaktionsverlauf selbst bei gleichen Substanzen möglich ist.

Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante grösser als 0·05 ist (Reaktionen im absoluten Ammoniak), scheinen nur in Ausnahmefällen isotherm zu verlaufen. Die andern Reaktionen verlaufen, wenn die Wärmetönung nicht gar zu gross ist, nach einer gewissen Zeit leidlich isotherm, obgleich auch bei ihnen manchmal keine Konstanten zu erhalten waren.

2. Apparat für Untersuchungen im überschüssigen verdünnten Ammoniak.

Ausser den Eudiometern benutzte Pinoff für die Untersuchung von Substanzen im überschüssigen, verdünnten Ammoniak einen Apparat der auf der Messung von Druckdifferenzen beruht[1]), und bei welchem die Ablesungen auf mindestens 0·1 ccm genau sein sollten. Dass aber die Ablesungen nicht diesen Grad der Genauigkeit erreichen können, lässt sich folgendermassen zeigen:

Der zu den Absorptionsversuchen benutzte Scheidetrichter besass ein Volumen von 1150 ccm. Absorbiert werden im ganzen 23·5 ccm.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 299 (1904).

was eine Druckdifferenz von 15·5 mm bei den gegebenen Dimensionen des Scheidetrichters verursacht. Die Absorption von 1 ccm verursacht mithin eine Druckdifferenz von 0·66 mm. Genauer kann man mit blossem Auge ohne andere Hilfsmittel als einen Schieber zur Vergleichung der Quecksilbermenisken nicht ablesen. Durch das Nachschütten von Quecksilber aus einer Höhe von ca. 1 m wird die Ablesung noch ungenauer; die bedeutenden Fehler, die Pinoffs Zahlen anhaften, werden direkt nachgewiesen werden. Um die Druckdifferenzen bemerkbarer zu machen, wurde versucht, statt Quecksilber Paraffin zu verwenden. Jedoch adhärierte das dickflüssige Paraffin so an den Glaswänden, dass sich das Niveau nicht rasch genug einstellte, obgleich am Apparate eine Einrichtung zum schnellern Einstellen der Sperrflüssigkeit angebracht war. Ausserdem absorbierte das Paraffin, obgleich es vollkommen trocken und indifferent war, doch merkliche Mengen Ammoniak. Nun könnte man ja die Ablesung des Quecksilbermeniskus derart verfeinern, dass sie auf 0·1 mm genau werden würde, doch müssten dann auch alle Gummistopfen und Kautschukverbindungen durch Glasteile ersetzt werden, da nachweislich Gummi und Kautschuk beträchtliche Mengen Ammoniak lösen[1]). Der Apparat würde dadurch sehr kompliziert, also für die Praxis wenig brauchbar werden. Ausserdem ist es nach unsern Erfahrungen überhaupt unnötig, einen solchen für Reaktionen mit annähernd konstantem Ammoniakdruck erforderlichen, komplizierten Apparaten zu benutzen. Denn sein Hauptvorzug besteht bloss darin, dass die Reaktion viel langsamer verläuft, und dass dadurch zu starke Erwärmung und Abweichung von der Isotherme vermieden wird. Dies gilt aber in gleichem Masse auch für die einfachern und genauern Versuche mit verdünntem Ammoniak im Eudiometer.

II. Neue Versuchsergebnisse.

1. Verhalten von echten Säuren resp. Basen im absoluten Ammoniak- resp. Salzsäuregas.

Nach den frühern Versuchen sollten alle echten Säuren in absolutem Ammoniak, und alle echten Basen in absoluter Salzsäure eine Konstante der Absorption nach der Gleichung einer Reaktion I. Ordnung geben unter der Voraussetzung, dass diese Stoffe unter den Reaktionsbedingungen vollständig in Ammoniumsalze umgewandelt werden, und dass keine Störungen durch Zusammensintern der Substanz eintreten. Diese Reaktionskonstante ist bei relativ starken Säuren deshalb schwer festzu-

[1]) Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 749 (1876).

stellen, weil der Reaktionsverlauf durch allzu starke Erwärmung und zu rasche Absorption gestört wird: doch fand T. S. Moore nach z. T. unveröffentlichten Versuchen auch für so starke Säuren wie Benzoesäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, Phtalsäure etc. bisweilen recht gute Konstanten. Wir haben vor allen die Versuche mit Benzoesäure wiederholt. Von den 12 Versuchen, die mit wechselnden Mengen Glaspulvers angestellt wurden, ergab nur ein einziger mit sublimierter Säure gute Konstanten:

0·25 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, $t = 18·9°$, $p = 760$ mm, $a = 23·94$ ccm.

Min.	ccm	$k^{I}_{100\%}$	
1	3·8	0·0751	
2	6·9	0·0738	
3	9·5	0·0714	
4	11·7	0·0728	
5	13·6	0·0729	Mittel 0·0738
6	15·3	0·0738	
7	16·75	0·0746	
8	17·90	0·0748	
9	18·90	0·0752	
10	19·60	0·0742	
11	20·15	0·0728	

Die andern Versuche ergaben sämtlich inkonstante, teils steigende, teils sinkende Werte. Häufig traten auch deutlich ausgeprägte Maxima auf. Sublimierte Benzoesäure verhielt sich hierbei im wesentlichen wie umkristallisierte, nur addierte sie etwas langsamer. Ähnliches ergaben zahlreiche Versuche an Bernsteinsäure und andern relativ starken Säuren. Die Reaktionen mit diesen rasch absorbierenden Stoffen verlaufen also mit so grossen Wärmetönungen, dass sie nur in Ausnahmefällen zu Konstanten führen.

Bei den meisten Substanzen, deren Absorptionskonstante kleiner als 0·05 ist, konnte bestätigt werden, dass der Reaktionsverlauf innerhalb der Fehlergrenzen nach der Gleichung I. Ordnung sich abspielt. Die oft ausgezeichnete Gesetzmässigkeit des Additionsverlaufes zeigt sich in der Tabelle auf folgender Seite.

Die Grösse der Absorptionskonstanten erwies sich, wie schon bei den frühern Untersuchungen konstatiert wurde, als abhängig von der Konzentration des Ammoniakgases, dem Druck, der Temperatur, der Zerkleinerung der festen Substanz, von der Menge des beigemischten Glaspulvers und der Berührung mit dem Ammoniak. Ausserdem ist ihre Grösse, was neu festgestellt wurde, aber auch abhängig von der Trockenheit und der Darstellungsweise der Präparate.

Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylester.

0·2 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, $t = 9·0°$, $p = 746·5$ mm, $a = 23·47$ ccm.

Min.	ccm	k ber. von der 6. Min. an	Min.	ccm	k ber. von der 6. Min. an
5	9·00		23	18·40	0·0249
6	9·90	0·0276	24	18·70	0·0249
7	10·67	0·0264	25	18·99	0·0250
8	11·40	0·0260	27	19·50	0·0250
9	12·10	0·0259	29	19·92	0·0249
10	12·70	0·0254	31	20·30	0·0248
11	13·30	0·0252	33	20·65	0·0248
12	13·85	0·0250	35	20·96	0·0247
13	14·38	0·0249	40	21·60	0·0246
14	14·89	0·0249	45	22·07	0·0244
15	15·36	0·0248	50	22·49	0·0248
16	15·80	0·0247			Mittel 0·0248
17	16·27	0·0249			
18	16·68	0·0249			
19	17·06	0·0249			
20	17·41	0·0248			
21	17·79	0·0250			
22	18·10	0·0249			

Für die Abhängigkeit der Grösse der Konstanten von der Trockenheit der Präparate zeugt folgendes Beispiel:

o-Nitranilin, mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, wurde wie folgt getrocknet:

1. 1 Stunde über Chlorcalcium:
   0·2 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, 3·9° und 750 mm,
   k 0·0797 bis 0·0089 sinkend (von 6. bis 83. Min. verfolgt).
2. 24 Stunden über Chlorcalcium:
   0·2 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, 3·4° und 750 mm,
   k 0·00553 bis 0·0076 sinkend (von 5. bis 24. Min. verfolgt).
3. 5 Tage über Phosphorpentoxyd:
   0·2 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, 5·45° und 755 mm,
   a. k 0·00257 bis 0·00025 sinkend (von 10. bis 188. Min. verfolgt).
   b. k 0·00362 bis 0·00038 sinkend (von 10. bis 96. Min. verfolgt).

Dass ein und derselbe Stoff je nach seiner Bereitung verschieden grosse Konstanten ergeben kann, dafür liefert die Addition von absolutem Ammoniak an Alizarin einen Beleg.

Alizarin, als garantiert rein bezogen und auch nach Schunk und Römer[1]) als rein erwiesen, ergab:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 42 (1880).

1. **Auf nassem Wege hergestellt:**

Bei 18° und 754 mm $k = 0.0266$
" 19.5° " 753 " $k = 0.0195$
" 15° " 753 " $k = 0.0255$.

2. **Bei 140° sublimiert:**

Bei 15° und 756 mm $k = 0.00211$
" 14° " 758 " $k = 0.00198$.

Sublimiertes Alizarin absorbiert also etwa zehnmal langsamer als das auf nassem Wege bereitete, zweifellos weil letzteres eine viel grössere Oberfläche besitzt.

Wie verschieden grosse Geschwindigkeitswerte selbst bei ein und demselben Präparate auftreten können, zeigen folgende Versuche mit Phenylharnsäure im absoluten Ammoniak, für die zufälligerweise das Präparat von Pinoff benutzt werden konnte.

Phenylharnsäure.

0.1 g Glaspulver, $t = 17°$,
$p = 758$ mm, $a = 23.85$ ccm.

Nach E. Pinoff.			Nach G. Wiegner.		
Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
11	5.1	0.00956	4	13.1	0.0865
14	5.7	0.00855	5	15.7	0.0932
16	6.1	0.00815	6	18.0	0.102
19	7.0	0.00805	7	20.0	0.113
22	7.5	0.00760	8	21.55	0.127
			9	22.70	0.149
			10	23.40	0.172

Worauf der beträchtliche Unterschied beruht, lässt sich kaum feststellen. Ein zweiter von Wiegner angestellter Versuch verlief wie der oben beschriebene. Ferner ist auffallend, dass das eine Mal die Werte sinken, das andere Mal ansteigen.

So viel ist sicher, dass der früher vermutete Parallelismus zwischen Absorptions- und Dissociationskonstanten, wonach sehr schwache Säuren von nicht mehr bestimmbarer Dissociationskonstante sich durch verschiedene Grösse ihrer Absorptionskonstanten scharf unterscheiden sollen, nach unsern Erfahrungen nicht besteht. Übrigens fand schon J. A. Lloyd bei seinen Versuchen mit Salzsäuregas und Nitranilinen, dass die Grösse der Absorptionskonstanten kein Mass für die Basizität dieser schwachen Basen darstellt.

2. Verhalten von echten Säuren, resp. Basen im verdünnten Ammoniak-, resp. Salzsäuregas.

Dass für die Reaktionen mit der gleichmolekularen Menge mit Luft verdünnten Ammoniaks die Gleichung für sogenannte Prozesse II. Ordnung $k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x).a}$ gelte, wie früher angenommen wurde, ist nicht ohne weiteres richtig. Die von Lloyd[1]) ermittelten Zahlen für Harnstoff in 66%iger Salzsäure schliessen sich zweifellos besser einer Reaktion I. als II. Ordnung an. Wir haben deshalb den Reaktionsverlauf der Addition von Benzoesäure in 66% igem, äquimolekularem Ammoniak eingehend untersucht. In den vier untersuchten Fällen ergaben sich bessere Konstanten nach I. als nach II. Ordnung, besonders wenn man sie nach der über ein Intervall integrierten Formel (siehe S. 485) berechnet.

Benzoesäure in 66%igem Ammoniakgas.

0·35 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, $t = 16{\cdot}7^\circ$, $p = 755{\cdot}3$ mm, $a = 23{\cdot}96$ ccm.

Min.	ccm	$k^{I}_{100\%}$	Min.	ccm	$k^{I}_{100\%}$	
1	3·40		16	13·35	0·0141	
2	5·10		17	13·65	0·0125	
3	6·35		18	13·95	0·0128	
4	7·40		19	14·25	0·0132	
5	8·20		20	14·55	0·0136	
6	8·85	0·0183	21	14·85	0·0141	
7	9·50	0·0191	22	15·10	0·0121	Mittel
8	10·05	0·0168	23	15·40	0·0150	0·0133
9	10·55	0·0159	24	15·65	0·0129	
10	11·05	0·0165	25	15·85	0·0106	
11	11·45	0·0137	30	17·05	0·0139	
12	11·95	0·0177	47	19·50	0·0112	
13	12·30	0·0128	52	20·15	0·0137	
14	12·65	0·0132	57	20·65	0·0122	
15	13·00	0·0137	∞	24·00	—	

Die entsprechenden Konstanten, nach II. Ordnung berechnet, sind weniger gut und erstrecken sich vor allem nur über 20 Minuten, während obige einen Zeitraum von 40 Minuten umfassen. Ebenso ergab Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylester gute Konstanten nach I. Ordnung in 66%igem Ammoniak. Dass bei den Eudiometerversuchen echte Säuren im absoluten Ammoniak nach Reaktionsgleichung I. Ordnung, im verdünnten Ammoniak nach Gleichung II. Ordnung reagieren, ist also keineswegs allgemein richtig, wie ursprünglich vermutet wurde. Dasselbe gilt für Salzsäureadditionen von echten und Pseudobasen.

[1]) Dissertation Würzburg, S. 64.

3. Verhalten von echten Säuren im verdünnten Ammoniak nach I. Ordnung.

Die Versuche mit Pinoffs Apparat für verdünntes, überschüssiges Ammoniak sind, wie schon oben erwähnt, mit sehr vielen Versuchsfehlern behaftet. Am besten erkennt man dieselben, wenn man die Konstanten nach der Formel $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$ berechnet. Diese Berechnungsweise zeigt genau die Zeitpunkte an, bei denen die Ablesung versagte. Willkürlich seien aus der Zahl der Umrechnungen folgende zwei Tabellen herausgegriffen:

Nitroharnstoff[1])		*m*-Nitro-*p*-kresol[2])	
Min.	k	Min.	k
7	0·053	9	0·0198
8	0·021 ?	11	0·0205
9	0·045	13	0·0171
10	0·038	15	0·0084 ?
11	0·041	23	0·0178
14	0·057	25	0·0229
15	0·157 ?	27	0·0634 ?

Einzelne Werte, die nach der frühern Berechnungsweise ganz gut in die Tabelle passen, fallen nach der schärfern Berechnungsweise über wechselnde Intervalle total heraus, dadurch anzeigend, dass die Ablesung zu diesen Zeitpunkten mit einem unkontrollierbaren Fehler behaftet war. Auch unsere neu angestellten Versuche mit Pinoffs Apparat, an dem noch einige Verbesserungen angebracht waren, zeigten kein günstiges Ergebnis.

Benzoesäure im überschüssigen 40%igen Ammoniak ergab z. B. bei einem von zahlreichen Versuchen folgendes (siehe Tabelle auf S. 486).

Während danach die alte Berechnungsweise die Fehler nicht so scharf kennen lässt, zeigt die neue, dass von den 17 beobachteten Ablesungen 10 unbrauchbar sind, was aus der letzten Spalte deutlich ersichtlich wird. Vier andere Versuche mit Benzoesäure ergeben ebenso wenig bessere Resultate. Auf eine weitere Diskussion dieser Tabellen Pinoffs kann deshalb verzichtet werden.

4. Unterschiedliches Verhalten der Pseudosäuren.

Ein Unterschied zwischen echten Säuren und Pseudosäuren, sowie zwischen echten Basen und Pseudobasen könnte, wie eingangs erwähnt, darauf beruhen, dass echte Säuren im Ammoniak und echte Basen in

[1]) Pinoff, Dissert. S. 79. [2]) Pinoff, Dissert. S. 83.

Benzoesäure.

0·25 g Glaspulver, 1 Millimol Substanz, $p = 750$ mm, $t = 20·7°$, $a = 24·41$ ccm.

Min.	ccm	k aus $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	k aus $\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}$
5	3·0	0·0114	0·0165
6	3·8	0·0122	0·0194
7	4·7	0·0133	0·0046 ?
9	5·1	0·0113	0·0133
12	6·8	0·0118	0·0220 ?
14	8·5	0·0133	0·0253 ?
15	9·4	0·0141	0·0119
17	10·2	0·0138	0·0397 ?
20	13·6	0·0177	0·0184
23	14·9	0·0178	0·0855 ?
26	16·6	0·0190	0·0235 ?
28	17·4	0·0193	0·0161
30	17·9	0·0191	0·0114
35	18·7	0·0180	0·0374 ?
38	20·0	0·0196	0·0496 ?
40	20·9	0·0221	0·0959 ?
43	22·6	0·0263	0·0507 ?

***p*-Anisidin + *HCl*-Gas.**

Min.	ccm	$k^{I}_{100\%}$	
4	7·10	0·0332	
5	8·10	0·0306	Mittel 0·0305 (5–25 Min.)
6	9·12	0·0305	
7	10·00	0·0299	
8	10·90	0·0301	
9	11·70	0·0299	
10	12·50	0·0301	
11	13·20	0·0300	
12	13·90	0·0302	
13	14·55	0·0303	
14	15·20	0·0306	
15	15·70	0·0304	
16	16·28	0·0308	
17	16·80	0·0310	
18	17·25	0·0311	
20	18·10	0·0313	
22	18·75	0·0312	
25	19·48	0·0305	

***m*-Nitro-*p*-toluidin + *HCl*-Gas.**

Min.	ccm	$k^{I}_{100\%}$
1	1·10	—
2	2·10	—
3	2·90	0·0169
4	3·62	0·0163
5	4·35	0·0162
6	4·90	0·0156
7	5·45	0·0151
8	6·00	0·0149
9	6·58	0·0149
10	7·05	0·0146
12	7·90	0·0141
14	8·77	0·0139
16	9·55	0·0136
18	10·30	0·0135
20	11·00	0·0133
23	11·90	0·0130
26	12·80	0·0129
30	13·85	0·0127
34	14·80	0·0126
39	15·83	0·0124

Salzsäure Konstanten ergeben, während die Pseudosäuren und Pseudobasen „Inkonstanten“ zeigen. Es fragt sich nun, worin die Inkonstanz

besteht, und ob es sicher nachgewiesen ist, dass sie durch Änderung der chemischen Konstitution der Körper bedingt ist.

Die Inkonstanz der Absorption bei Pseudosäuren, resp. -basen besteht lediglich in stetig sinkenden oder steigenden Werten, also in sogenannten „Gängen". Die vorstehenden beiden von Llyod herrührenden Tabellen mögen illustrieren, wie die Diagnose gehandhabt wurde.

Auf Grund dieser Reaktionsverläufe wurde *p*-Anisidin als echte, *m*-Nitro-*p*-toluidin als Pseudobase angesprochen. Die inkonstanten *k*-Werte der Pseudokörper können aber ebenso durch ganz andere Ursachen als durch Verschiedenheit der chemischen Konstitution bedingt sein; z. B. können derartige Gänge auch durch die Fehler in den Anfangspunkten hervorgerufen werden. Selbst bei Säuren oder Basen, deren Absorption ideal nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ verläuft, können sie auftreten infolge von Fehlern im Anfangs- und Endpunkt. Bei Säuren, deren Absorptionskonstante 0·5 bis 0·1 beträgt, ist eine Abweichung von 0·5 ccm im Endvolumen hinreichend, die Konstanz vollkommen zu vernichten, so dass die Ablesefehler in den x-Werten ($\pm$ 0·05 ccm) die Gänge nicht verdecken können. Ein zu gross in die Rechnung eingeführter Wert des Endvolumens a bewirkt stetiges Fallen, ein zu kleiner Wert stetiges Steigen der k-Werte. Je kleiner der absolute Wert von k wird, desto kleiner wird der Gangfehler, doch ändert sich durch einen Fehler von 1·5 ccm (der bei Einsetzung des Endvolumens, möglich ist) der k-Wert einer Säure mit der Absorptionskonstante 0·005 während der Absorption der ersten 19 ccm noch immer um über 20%. Bis zu den Substanzen mit den schwächsten Absorptionskonstanten wird mithin die Diagnose höchst unsicher. T. S. Moore und J. A. Lloyd haben den Fehler im Anfangspunkt dadurch herabzudrücken gesucht, dass sie zunächst die Konstanten nach der Formel $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$ berechneten und die Rechnung vom Anfangspunkte aus in dem Momente begannen, da der k-Wert den augenscheinlichst geringsten Fehler aufwies; doch ändert dies nicht, dass ein Fehler bis 1·0 ccm in den Normalpunkten unvermeidlich bleibt, wie S. 478 gezeigt wurde.

Wollen wir es vermeiden, alle Fehler, mit denen die Bestimmung des Anfangspunktes und des a-Wertes behaftet ist, ständig mitzuschleppen, und wollen wir Gänge auch für echte Säuren und Basen möglichst ausschliessen, so müssen wir eben die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ über ein ständig wechselndes Intervall (x_1, x_2) integrieren. Die absolute Konstanz wird

dadurch natürlich schlechter, und das Gewicht der Ablesefehler grösser; doch wird der wahre Reaktionsverlauf getreuer wiedergegeben.

Berechnen wir obige Tabellen Lloyds nach der Formel über ein Intervall, so erhalten wir:

p-Anisidin + *HCl*-Gas. Min.	k_Δ	*m*-Nitro-*p*-toluidin + *HCl*-Gas. Min.	k_Δ
2	0·0342	4	0·0163
3	0·0333	5	0·0127
4	0·0279	6	0·0130
5	0·0305	7	0·0134
6	0·0281	8	0·0146
7	0·0308	9	0·0122
8	0·0293	10	0·0125
9	0·0314	12	0·0125
10	0·0295	14	0·0118
11	0·0317	16	0·0120
12	0·0316	18	0·0118
13	0·0341	20	0·0108
14	0·0282	23	0·0117
15	0·0352	26	0·0112
16	0·0341	30	0·0113
17	0·0319	34	0·0109
18	0·0337		
20	0·0298		
22	0·0262		

Das Intervall ist so gewählt, dass es je zwei aufeinander folgende Ablesungen umfasst. Die Konstanz bei der Addition der echten Base ist nicht besser als die bei der Pseudobase, wie eine Berechnung der Abweichungen ergibt. Die andern elf Tabellen, die Lloyd für Pseudonitraniline gibt, sind analog der obigen. Somit ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass die chemische Konstitutionsänderung eine prägnante Änderung des Reaktionsverlaufes nach sich zieht.

Unsere eigenen neuen Versuche haben sich auf folgende Substanzen erstreckt:

Echte Säuren.	Pseudosäuren.
Benzoesäure (23 Versuche)	Pseudophenylharnsäure (2 Versuche)
Oxalsäure (5 Versuche)	Alizarin (6 Versuche)
Bernsteinsäure (1 Versuch)	Pseudocyanursäure (2 Versuche)
β-Naphtol (2 Versuche)	Ketophenyltriazolcarbonsäuremethylester (4 Versuche)
Oxyphenyltriazolcarbonsäureester (3 Versuche)	Bromformylkampfer (1 Versuch)
Oxymethylenkampfer (3 Versuche)	Dibenzoylaceton (2 Versuche)
Acidibenzoylaceton (1 Versuch)	
Acibenzoylkampfer (1 Versuch)	

Echte Basen.	Pseudobasen (?).
Acetanilid (6 Versuche)	*m*-Nitroacettoluid (2 Versuche)
p-Anisidin (1 Versuch)	*o*-Nitranilin (4 Versuche)
	m-Nitranilin (1 Versuch)
	p-Nitranilin (1 Versuch)

Alle diese Versuche ergaben keinen so prägnanten Unterschied zwischen echten und Pseudosäuren, resp. -basen, dass sich darauf eine einwandfreie Diagnose hätte gründen lassen[1]). Um die äussern Versuchsbedingungen möglichst gleichartig zu gestalten, wurden zuletzt nur noch verwandte oder isomere, nebeneinander beständige desmotrope Verbindungen, nämlich Keto- und Enolform von Phenyltriazolcarbonsäureester und von Dibenzoylaceton, Bromformylkampfer und Oxymethylenkampfer studiert, bei denen sich am deutlichsten etwaige durch Konstitutionsverschiedenheit bedingte Reaktionsverschiedenheiten zeigen sollten; doch waren diese Körper wohl durch die Geschwindigkeit der Absorption unter gewissen Bedingungen unterschieden, aber kaum durch verschiedenen Verlauf der Reaktion quantitativ zu charakterisieren. Abnorme Addition von Ammoniak, zu schnelle Reaktion, Zusammensintern der Substanz und anderes machen die Reaktionen kompliziert und unübersichtlich, so dass ein Studium der Umlagerungserscheinungen auf diesem Wege erschwert, wenn nicht unmöglich zu sein scheint.

Zusammenfassung.

1. Es wird bestätigt, dass die Addition von absolutem Ammoniak-, bzw. Salzsäuregas an feste Säuren, resp. Basen unter gewissen Versuchsbedingungen mit grosser Annäherung nach einer Gleichung sogenannter I. Ordnung verläuft; doch ist es nicht möglich, aus der Grösse der Absorptionskonstanten einen sichern Schluss auf die Grösse der Affinitätskonstanten zu ziehen, vielmehr hängt die Grösse der erstern in komplizierter Weise von einer Menge störenden Faktoren ab. Auf die Ableitung der Gleichungen aus der Nernstschen Theorie musste, da die Bedingungen des Systems recht komplizierte sind, verzichtet werden.

2. Dass die Reaktionen im verdünnten Ammoniak-, resp. Salzsäuregas in äquimolekularer Menge nach einer Gleichung sogenannter II. Ordnung verlaufen, ist nur für eine beschränkte Zahl von Reaktionen richtig.

---

[1]) Die nähern Daten siehe Wiegner, Dissert., Leipzig 1906, S. 39—55.

3. Der Unterschied der Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen echten Säuren, resp. Basen und Pseudosäuren, resp. Pseudobasen ist nicht derart, dass erstere durchweg Konstanten, letztere durchweg „Inkonstanten" geben, vielmehr sind Gänge, wie sie für Pseudoformen charakteristisch sein sollten, auch meist für echte Säuren unvermeidlich, wohingegen auch viele Pseudoformen innerhalb der Fehlergrenzen Konstanten ergaben. Der Unterschied ist keineswegs so, dass sich darauf eine sichere Diagnose gründen liesse.

Bericht der Atomgewichtskommission 1908.

Seit der Aufstellung unseres Berichtes für 1907 sind einige wichtige Bestimmungen von Atomgewichten veröffentlicht worden. Diese sind kurz folgende:

Stickstoff. Richards und Forbes[1]) haben von neuem das Verhältnis $Ag:NO_3$ im Silbernitrat bestimmt. Nach Anbringung aller Korrektionen ist das gefundene Verhältnis $Ag:NO_3$ gleich 100 : 57·479. Hieraus folgt für $Ag = 107·930$, $N = 14·037$; aus der Annahme $N = 14·008$ folgt umgekehrt $Ag = 107·880$. Das heisst, das bisher dem Silber zugeschriebene, höhere Atomgewicht widerspricht dem niedrigern Atomgewicht des Stickstoffs, das sich aus mehrern neuern Arbeiten ergeben hat.

Schwefel. Richards und Jones[2]) haben das Verhältnis $Ag_2SO_4 : Ag_2Cl_2$ gemessen. Aus diesem folgt für $Ag = 107·930$, $S = 32·113$, d. h. ein viel höherer Wert als der gewöhnlich angenommene. Wird $Ag = 107·880$ gesetzt, so folgt $S = 32·069$, nahe den in unsern frühern Tafeln gegebenen Werte. Eine weitere Prüfung dieser Konstanten ist sehr wünschenswert, da sie auf die Werte vieler andern Atomgewichte, insbesondere der seltenen Erdmetalle Einfluss hat.

Kalium. Aus den Verhältnissen $Ag:KCl$ und $AgCl:KCl$ finden Richards und Stähler[3]) $K = 39·114$, falls $Ag = 107·930$ und $Cl = 35·475$ angenommen wird. Aus den entsprechenden Verhältnissen der Bromide finden Richards und Mueller[4]) (falls $Br = 79·953$ gesetzt wird) $K = 39·1143$ und 39·1135. Das Gesamtergebnis ist $K = 39·114$, d. h. diese Konstante erscheint deutlich niedriger.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 808 (1907) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 34 (1907).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 826 (1907) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 72 (1907).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 623 (1907) und Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3611 (1907).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 639 (1907) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 423 (1907).

Mangan. Die Neubestimmungen von Baxter und Hines[1]) sind durch Analyse des Chlorids und Bromids gewonnen worden. Der Mittelwert ihrer sehr übereinstimmenden Messungen ist, falls $Ag = 107{\cdot}930$ gesetzt wird, $Mn = 54{\cdot}957$.

Kobalt. Neue Analysen des Chlorids ergaben Baxter und Coffin[2]) $Co = 53{\cdot}997$ oder $59{\cdot}00$ mit genügender Annäherung. Hierdurch werden die frühern Messungen von Richards und Baxter bestätigt.

Indium. Mathers[3]) fand durch Analysen des Chlorids $In = 114{\cdot}88$, des Bromids $114{\cdot}86$. Der Autor empfiehlt die Benutzung des abgerundeten Wertes $114{\cdot}9$, falls $Ag = 107{\cdot}93$, $Cl = 35{\cdot}473$ und $Br = 79{\cdot}953$ gesetzt wird.

Tellur. Aus zwölf übereinstimmenden Umwandlungen des basischen Nitrats $2\,TeO_2.HNO_3$ zu TeO_2 fand Norris[4]) das Atomgewicht $Te = 127{\cdot}48$ für $N = 14{\cdot}01$. Für $N = 14{\cdot}04$ wird $Te = 127{\cdot}64$, was mit andern neuen Bestimmungen besser übereinkommt. Die Ursache des Unterschiedes ist nicht ersichtlich.

Neodym. Holmberg[5]) hat das Atomgewicht dieses Elements durch die Umwandlung des Oxyds in das Sulfat von neuem bestimmt. Für $S = 32{\cdot}06$ folgt im Mittel $Nd = 144{\cdot}08$. Dies ist um $0{\cdot}48$ höher, als der letzte Wert unserer Tafel.

Dysprosium. In zwei Reihen von Bestimmungen, welche die Umwandlung des Sulfats mit $8\,H_2O$ zu Oxyd durch Glühen betrafen, haben Urbain und Demenitroux[6]) für das Atomgewicht Werte zwischen $162{\cdot}29$ und $162{\cdot}75$, Mittel $Dy = 162{\cdot}53$, gefunden.

Radium. An reichlicherm und reinerm Material hat Frau Curie[7]) neue Bestimmungen des Atomgewichts gemacht, und für $Ag = 107{\cdot}8$, $Cl = 35{\cdot}4$, $Ra = 226{\cdot}18$ gefunden. Für $Ag = 107{\cdot}93$ und $Cl = 35{\cdot}45$ folgt $Ra = 226{\cdot}45$, etwas mehr als eine Einheit höher, als der frühere Wert.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1560 (1906) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 202 (1906).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1540 (1906) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 171 (1906).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 485 (1907) und Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1220 (1907).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1675 (1906).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 83 (1907).

[6]) Compt. rend. **143**, 598 (1906).

[7]) Compt. rend. **145**, 422 (1907).

Aus den hier gegebenen Daten, sowie denen der frühern Berichte ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrechnung der ganzen Tafel. Die bisherigen Werte für *K* und *Na* sind zu hoch, die für *Cl* und *S* zu niedrig, und von diesen Konstanten hängen viele andere ab. Sie hängen ihrerseits wieder vom Atomgewicht des Silbers ab, welches wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, gegen 107·88 beträgt. Es ist wohlbekannt, dass wichtige Arbeiten über diese fundamentale Konstante sich bald ihrem Abschluss nähern werden, und zwar in verschiedenen Laboratorien, dem von Richards, von W. A. Noyes und wahrscheinlich auch anderer Forscher. Nach wenigen Monaten wird es dann möglich sein, eine gründliche und befriedigende Neuberechnung der Tafel vorzunehmen, was im gegenwärtigen Augenblicke noch nicht ausführbar erscheint. Allerdings enthält die gegenwärtige Tafel Widersprüche, doch sind diese klein und sind ein Ausdruck der Widersprüche in den Messungen, die wir benutzen mussten. In unserm nächsten Bericht hoffen wir, eine vollständig umgerechnete Tafel geben zu können; inzwischen erschien es uns am besten, den Abschluss der Arbeiten abzuwarten, von denen wir wissen, dass sie im Gange sind, und die Tafel im wesentlichen unverändert zu lassen. Eine konservative Behandlung der Angelegenheit erschien uns sicherer, als eine überhastete, und die Verschiebung auf das nächste Jahr wird keinen Schaden bringen. Nur eine Abweichung sei gestattet. Dysprosium kann mit dem Atomgewicht 162·5 nunmehr der Liste der chemischen Elemente angeschlossen werden, und wir empfehlen seine Aufnahme in die Tafel.

Mit tiefstem Schmerz verzeichnen wir das Hinscheiden unseres ausgezeichneten Kollegen, Prof. Moissan, der uns im Februar durch den Tod entrissen wurde. Die Pariser Chemische Gesellschaft hat zu seinem Nachfolger in unserer Kommission Herrn G. Urbain bestimmt.

(gez.) **F. W. Clarke.** **W. Ostwald.**
T. E. Thorpe. **G. Urbain.**

Nachschrift. Soeben veröffentlicht G. Urbain in Comptes rendus die Spaltung des bisherigen Ytterbiums in ein neues Element, Lutetium, und ein anderes, das den Namen Ytterbium beibehalten soll. Brieflich teilt er ausserdem mit, dass das Atomgewicht des Thuliums sicher falsch ist. Da es zu spät ist, einen Beschluss der Kommission hierüber herbeizuführen, begnüge ich mich mit diesem Hinweis.

W. Ostwald.

Internationale Atomgewichte 1908.

Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

Ag	Silber	107·93	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·05
Ar	Argon	39·9	*Nb*	Niobium	94
As	Arsen	75·0	*Nd*	Neodymium	143·6
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·7
Ba	Baryum	137·4	*O*	Sauerstoff	16·000
Be	Beryllium	9·1	*Os*	Osmium	191
Bi	Wismut	208·0	*P*	Phosphor	31·0
Br	Brom	79·96	*Pb*	Blei	206·9
C	Kohlenstoff	12·00	*Pd*	Palladium	106·5
Ca	Calcium	40·1	*Pr*	Praseodymium	140·5
Cd	Kadmium	112·4	*Pt*	Platin	194·8
Ce	Cerium	140·25	*Ra*	Radium	225
Cl	Chlor	35·45	*Rb*	Rubidium	85·5
Co	Kobalt	59·0	*Rh*	Rhodium	103·0
Cr	Chrom	52·1	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cs	Cäsium	132·9	*S*	Schwefel	32·06
Cu	Kupfer	63·6	*Sb*	Antimon	120·2
Dy	Dysprosium	162·5	*Sc*	Skandium	44·1
Er	Erbium	166	*Se*	Selen	79·2
Eu	Europium	152	*Si*	Silicium	28·4
F	Fluor	19·0	*Sm*	Samarium	150·3
Fe	Eisen	55·9	*Sn*	Zinn	119·0
Ga	Gallium	70	*Sr*	Strontium	87·6
Gd	Gadolinium	156	*Ta*	Tantal	181
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·6
He	Helium	4·0	*Th*	Thor	232·5
Hg	Quecksilber	200·0	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	115	*Tl*	Thallium	204·1
Ir	Iridium	193·0	*Tu*	Thulium	171 ?
J	Jod	126·97	*U*	Uran	238·5
K	Kalium	39·15	*V*	Vanadium	51·2
Kr	Krypton	81·8	*W*	Wolfram	184
La	Lanthan	138·9	*X*	Xenon	128
Li	Lithium	7·03	*Y*	Yttrium	89·0
Mg	Magnesium	24·36	*Yb*	Ytterbium	173·0?
Mn	Mangan	55·0	*Zn*	Zink	65·4
Mo	Molybdän	96·0	*Zr*	Zirkonium	90·6

Über die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelösungen und die Beweglichkeit des *H*-Ions.

Von

H. Gorke.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

Die Leitfähigkeiten verdünnter Säurelösungen sind in letzter Zeit wiederholt gemessen worden. Bei allen diesen Untersuchungen hat man zwar versucht, den Fehler, der durch die alkalischen Verunreinigungen des Wassers bedingt ist, möglichst klein zu machen, doch blieb die Grösse dieses Fehlers unbestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist die Alkalität des Wassers jedesmal analytisch bestimmt und in Rechnung gesetzt worden. Es hat sich gezeigt, dass dadurch der Grenzwert des molekularen Leitvermögens von Säuren eine beträchtliche Erhöhung erfährt, während in allen andern Arbeiten, ausgenommen die Arbeit von Noyes und Sammet[1]), die gegenteilige Ansicht zum Ausdruck kommt.

Die verdünntesten Säurelösungen, deren Leitfähigkeiten nach allgemeiner Ansicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden können, sind 0·001-norm. Lösungen. Starke Säuren von dieser Konzentration enthalten im Liter noch nicht 1 mg *H*-Ionen, so dass Verunreinigungen von $^1/_{10}$ mg Ammoniak im Liter Wasser bereits einen Fehler von etwa 1% bedingen. Selbst wenn ausser Ammoniak nicht noch die Verunreinigung durch Alkalien in Betracht käme, würde die Bestimmung auf einige Hundertstelmilligramme Ammoniak nach den üblichen analytischen Methoden kaum möglich sein; doch gestattet „die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen" nach der Methode von F. W. Küster und M. Grüters[2]) die Erzielung fast jeder gewünschten Genauigkeit. Als ein besonderer Vorteil ergibt sich dabei

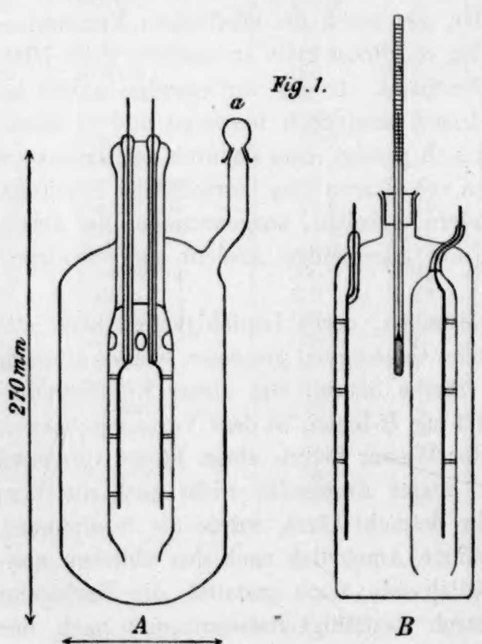
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 454 (1900).

der Umstand, dass dieselbe Wassermenge, die zu dieser Bestimmung gedient hat, in demselben Gefäss zur Bereitung der Lösungen benutzt werden kann. Die Ausführung wurde nur insofern abgeändert, als die zugesetzte Säuremenge nicht abpipettiert, sondern durch Wägung bestimmt wurde. Dadurch wird es möglich, geringe Mengen konzentrierter Säurelösungen zuzusetzen, bei denen eine Änderung der Leitfähigkeit durch die kurze Berührung mit der Luft nicht zu befürchten ist.

Versuchsanordnung.

Da ursprünglich eine weitere Ausdehnung der Versuche beabsichtigt war, so wurde auf die Bestimmung der Fehler in den Rheostaten, der Walzenbrücke, dem Telephon, Kondensator, Thermometer und den Zuleitungen ein viel grösseres Gewicht gelegt, als für die vorliegenden Messungen nötig gewesen wäre. Die von Kohlrausch[1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln wurden so weit berücksichtigt, dass die durch die Fehler obiger Apparate bedingte Unsicherheit höchstens 0·05% erreicht. Eine besondere Besprechung erfordern nur die Leitfähigkeitszellen, welche für die vorliegende Arbeit besonders konstruiert wurden.



Zur Verwendung kamen nur zwei Zellen, deren Bau aus den Abbildungen ersichtlich ist. Gefäss A von der Kapazität 0·04513 diente zur Messung der verdünntesten Lösungen bis 0·002-norm.

Die blanken Platinelektroden waren etwa 26 qcm gross und durch mehrere Glasstäbe völlig gegen Verbiegung geschützt. Die erreichbare Genauigkeit beträgt bei dieser Elektrodengrösse nach Kohlrausch etwa $^1/_{2000}$.

Die Kapazität wurde wiederholt mit ca. 0·006-norm. Chlorkaliumlösung bestimmt, die in derselben

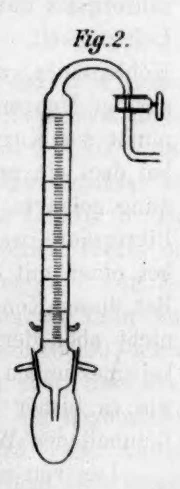
[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der physik. techn. Reichsanstalt Bd. III.

Weise durch Wägung bereitet wurde, wie bei Pikrinsäurelösungen angegeben ist. Da diese Chlorkaliumlösung fast dasselbe Leitvermögen hat, wie die untersuchten Pikrinsäurelösungen, so fällt der durch Polarisation bedingte Fehler ganz heraus[1]). Durch die Öffnung *a* wurde das Wasser und die Lösungen eingefüllt; doch konnte sie auch für Messungen im Vakuum durch einen Glasschliff mit Waschflaschen verbunden werden. Der Apparat fasste 700 ccm Lösung. Da er luftdicht verschliessbar sein sollte, konnte aus technischen Gründen keine Öffnung zur Einführung eines Thermometers angebracht werden; das Gefäss wurde deshalb in einem mit destilliertem Wasser gefüllten grossen Thermostaten mit kräftiger Rühr- und Schüttelvorrichtung gestellt.

Das Gefäss *B* diente zur Messung der konzentriertern, etwa 0·01 bis 0·05-norm. Lösungen. Seine Kapazität betrug 2·794, der Inhalt 300 ccm. Die Elektroden waren etwa 20 qcm gross und durch Platinieren und darauf folgendes Glühen rauh gemacht, aber nicht mit Platinschwarz überzogen. Durch die Öffnung konnte ein in $^1/_{20}{}^0$ geteiltes Thermometer eingeführt werden.

Die 0·01 bis 0·05-norm. Lösungen wurden aus reinster, sehr häufig aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisierter Pikrinsäure und Leitfähigkeitswasser in sorgfältig ausgewogenen Kolben bereitet. Die konzentriertern 0·05 bis 0·03-norm. Lösungen dienten auch zur Herstellung der verdünntesten und wurden deshalb in Flaschen aus Jenenser Glas aufbewahrt. Die verdünntesten Lösungen wurden mit Hilfe der in Fig. 2 abgebildeten Bürette, bei der eine Berührung der Lösungen mit Glasschliffen und mit der Luft vermieden ist, nur nach Gewicht, unter Berücksichtigung des Auftriebes der Luft, wie folgt, hergestellt. Ich füllte in das leere trockne Gefäss *A*, dessen Gewicht genau bekannt war, bis zu einer Marke Wasser, bestimmte das Gewicht auf 0·01 g genau, brachte das Gefäss in den Thermostaten und ermittelte nach $^1/_4$ und $^1/_2$ Stunde, bisweilen auch nach mehrern Tagen, die Leitfähigkeit. Für die Güte des Glases und die erreichte Genauigkeit spricht der Umstand, dass die Leitfähigkeit des Wassers und der verdünntesten Säurelösungen, auch wenn der Verschluss kurze Zeit geöffnet oder das Gefäss herausgenommen und kräftig geschüttelt wurde, sich in drei Tagen nie mehr als um $0{\cdot}01 \,.\, 10^{-6}$ änderte. Kohlrausch

Fig. 2.



[1]) Siehe Kohlrausch, loc. cit.

beobachtete bei seinen, nur durch einen Deckel verschlossenen Gefässen, bei ruhigem Stehen in zwölf Stunden im günstigsten Falle Änderungen von $0{\cdot}02.10^{-6}$. Nachdem die Leitfähigkeit des Wassers ermittelt war, liess ich aus der gewogenen Bürette ca. 0·1 ccm 0·05-norm. Pikrinsäurelösung zufliessen, wog die Bürette auf 0·0005 g, ermittelte die Leitfähigkeit und wiederholte das Verfahren fünf bis achtmal. Dann wurden noch etwa 13 ccm Pikrinsäurelösung zugesetzt, so dass eine ca. 0·001-norm. Lösung entstand. Aus diesen Daten und dem spezifischen Gewicht der Pikrinsäurelösung lässt sich die Konzentration der Lösungen mit fast beliebiger Genauigkeit ermitteln, da sich bei diesem Verfahren die Fehler beim jedesmaligen Abmessen nicht wie beim Pipettieren addieren. Das zeigt auch der Versuch; denn bei Verwendung desselben Wassers war die Leitfähigkeit die gleiche, gleichgültig, ob man 14 ccm bei dem einen Versuche in neun Portionen oder bei dem zweiten Versuche auf einmal zugab.

Trägt man nun die Konzentrationen als Abszissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man, wie nach der Arbeit von Küster zu erwarten war, nicht eine, sondern zwei sich schneidende Gerade oder sehr schwach gekrümmte Kurven. Das Ammonium- oder Alkalicarbonat des Wassers wird zunächst in Pikrat umgewandelt, und erst, wenn dies geschehen, bewirkt weiterer Pikrinsäurezusatz durch Bildung von H-Ionen eine schnellere Steigerung der Leitfähigkeit. Da die Pikrinsäure etwa 2.10^6 mal so stark ist als die Kohlensäure, wird die Dissociation der Kohlensäure schon durch sehr geringe Mengen freier Pikrinsäure völlig zurückgedrängt, und der Schnittpunkt der Kurven ist deshalb immer scharf. Nur bei einem Versuch, bei dem ein mit reinster Kohlensäure gesättigtes Wasser zur Verwendung gelangte, ergab sich kein scharfer Schnittpunkt. Bei 0·001-norm. Pikrinsäure war dagegen die gleiche Leitfähigkeit vorhanden, als wie bei einer mit demselben Wasser ohne Kohlensäure bereiteten Lösung. Bei dieser Konzentration bedingt also nur der Alkaligehalt des Wassers, nicht aber der Kohlensäuregehalt einen Fehler, so dass bei Leitfähigkeitsmessungen von Säuren die Angabe der Leitfähigkeit des Wassers, wie es bisher stets geschehen ist, keine genügende Garantie für die Reinheit des Wassers bietet.

Das von mir benutzte Wasser hatte meistens eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}8.10^{-6}$ bei 18^0. Es wurde durch Destillation von möglichst reinem Wasser ohne Zusatz von Säure usw. bereitet. Durch Erwärmen des Wassers auf etwa 50^0 im Gefäss A, Schütteln und Absaugen der gelösten Luft durch eine Wasserstrahlpumpe, wurde Wasser von der

Leitfähigkeit 0·2 bis $0·3 . 10^{-6}$ erhalten. Die wieder zugelassene Aussenluft strich zur Reinigung über mit Kalilauge, resp. Schwefelsäure getränkte Tonscherben, die sich in vier etwa 40 cm langen Glasröhren befanden. Vorteile haben sich jedoch daraus nicht ergeben. Wasser von sehr geringer Leitfähigkeit enthält oft mehr Alkali, ist also für Bereitung von Säurelösungen weniger geeignet als Wasser von erheblicher Leitfähigkeit, dessen Verunreinigung fast nur in Kohlensäure besteht. Es hängt aber nach meinen Beobachtungen von der Reinheit des Destillationsapparats und Umständen ab, die man nicht genügend beherrscht, und es ist grossenteils Zufall, wie rein das Wasser bei der Destillation ausfällt.

Um ein Beispiel für die Berechnung zu geben, wähle ich von zwölf bei 25° ausgeführten Versuchsreihen eine, bei der ein ziemlich schlechtes Wasser zur Verwendung kam, und bei der die Korrektionen deshalb ziemlich gross sind. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers betrug $1·36 . 10^{-6}$, das Wasser enthielt also nach Knox[1]) 0·000052 g-Äquivalente Kohlensäure im Liter.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit	Molekulare Leitfähigkeit	
m	$K . 10^{-6}$	unkorr.	korr.
0·0000135	2·70	—	—
0·0000290	8·11	—	—
0·0000443	13·82	312	405
0·0007065	262·6	372	378

Zeichnet man die Werte der Konzentration und der spezifischen Leitfähigkeit in der beschriebenen Weise in ein Koordinatensystem, so erhält man zwei Gerade, deren Schnittpunkt bei $K = 2·8 . 10^{-6}$ und $m = 0·0000141$ liegt. Für diese Konzentration an Natriumpikrat berechnet sich K zu $1·2 . 10^{-6}$, an Ammoniumpikrat zu $1·5 . 10^{-6}$. Die Konzentrationen sind also zur Berechnung der korrigierten Werte um $1·4 . 10^{-5}$, die Leitfähigkeiten um $1·4 . 10^{-6}$ zu verringern. Zur Berechnung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit kann von dieser Versuchsreihe natürlich nur die Konzentration 0·0007-norm. dienen. Bei der Konzentration 0·0000443 sieht man aber, dass auch für diese ausserordentlich starke Verdünnung durch die angebrachte Korrektion eine leidliche Übereinstimmung erzielt wird. Die Abweichung der beobachteten molekularen Leitfähigkeit von dem berechneten Wert und von den mit besserm Wasser ausgeführten Messungen beträgt ohne Korrektion 19%, mit Korrektion nur etwa 5%. Bei Ver-

[1]) Wied. Ann. 54, 54 (1895).

wendung eines bessern Wassers werden die Abweichungen erheblich geringer.

Aus den zahlreichen Beobachtungsreihen ergaben sich die folgenden Mittelwerte. Falls die Grösse der Korrektionen etwas zweifelhaft war, so wurde sie in der Weise angebracht, dass die erhaltene molekulare Leitfähigkeit eher etwas zu klein als zu gross wurde. Die Zahlen stellen also einen untern Grenzwert dar.

Molekulare Leitfähigkeit von Pikrinsäurelösungen.

Mittel aus je 8 bis 12 Versuchen.

Konzentration	Temperatur			
m	0°	18°	25°	$\sqrt[2]{m}$
0·05	—	297·4	331·8	0·224
0·03	219·8	308·2	342·8	0·173
0·02	224·3	315·4	350·5	0·141
0·01	229·5	324·4	360·3	0·100
0·002	—	336·7	374·0	0·045
0·001	—	339·9	377·1	0·032
Für den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit ergibt sich:				
aus der Zeichnung (242)		346·5	384·5	
nach der Formel von Kohlrausch		346·4	384·2	

Wählt man als Abzisse $\sqrt[2]{m}$ an Stelle $\sqrt[3]{m}$, wie Kohlrausch bei Salzen, so liegen alle Werte auf einer Geraden.

Die bekannte Formel von Kohlrausch $\Lambda_0 - \Lambda = Pm^{1/2}$ gilt auch hier, wie bei allen andern Elektrolyten. Die Abweichungen sind so gering, dass sie nur durch Versuchsfehler bedingt sind. Sie betragen bei:

18°	25°
$P = 221·4$	$P = 236$
+ 0·4	+ 0·3
± 0·0	— 0·5
+ 0·3	— 0·3
— 0·6	— 0·4
— 0·4	+ 0·4
+ 0·4	+ 0·3

An der Hand obiger Werte konnte das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz einer erneuten Prüfung unterworfen werden. Diese Prüfung bietet um so mehr Interesse, als die Dissociationskonstante der Pikrinsäure von Rothmund und Drucker[1] durch Verteilungsversuche zu 0·164 ermittelt wurde.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 758 (1903).

Konzentration	$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = k$
0·05	0·27
0·03	0·22
0·02	0·19
0·01	0·14
0·002	0·07
0·001	0·05

Von einer Konstanz ist auch bei diesen Versuchen keine Rede, und daraus ist zu schliessen, dass bei starken Elektrolyten die Leitfähigkeit kein Mass für den Dissociationsgrad ist.

Um die Beweglichkeit des H-Ions zu ermitteln, wurde ferner Natriumpikrat gemessen.

Konzentration	Molekulare Leitfähigkeit		
	bei 0°	bei 18°	bei 25°
0·05	36·2	60·5	71·2
0·02	—	63·4	74·6
0·01	39·3	64·9	76·2
0·002	—	66·7	78·7
0·0042	—	68·6	81·0
Λ_0 =		69·5	81·8
U_{Na}		43·5	51·1
V_{Pikrat}		26·0	30·7

Temperaturkoeffizient = 0·0241.

Die verschiedenen Konzentrationen sind auch hier zum Teil unabhängig voneinander hergestellt, und zwar sowohl durch sehr genaue Neutralisation gewogener Mengen Pikrinsäure mit Natronlauge aus metallischem Natrium, als aus Natriumpikrat. Da aber Natriumpikrat mit 1 Mol Wasser kristallisiert und hygroskopisch (nicht zerfliesslich) ist, so wurde der genaue Gehalt der Lösungen durch Eindampfen gewogener Mengen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes bestimmt.

Aus den Grenzwerten erhalten wir endlich die Beweglichkeit des H-Ions (siehe folgende S. 502).

Der Temperaturkoeffizient des H-Ions ist demnach 0·0148, während Kohlrausch 0·0153 angibt.

Die Abweichungen sind sehr erheblich. Am besten stimmen meine Werte mit denen von Kohlrausch überein; letztere sind infolge des Alkaligehaltes des Wassers, den Kohlrausch nicht berücksichtigen konnte, sicher etwas zu niedrig. Auch meine Werte sind so berechnet, dass sie einen untern Grenzwert darstellen und möglicherweise um etwa 1% erhöht werden müssen. Zum Vergleich können deshalb nur die

	bei 18°	bei 25°
Pikrinsäure =	346	384
v_{Pikrat} =	26	31
U_H =	320	353

Dagegen setzen:

	bei 18°	bei 25°
Noyes und Sammet[1]) nach Überführungsversuchen	330	365
Kohlrausch[2]) nach eigenen Messungen	318	352
Ostwald und Luther[3])	314	347
Kohlrausch nach Messungen von Goodwin und Haskell[4])	315	—
Drucker[5]) nach eigenen Versuchen mit Berücksichtigung von Verteilungsversuchen	312	—

Messungen von Noyes und Sammet herangezogen werden, die in Überführungsversuchen bestehen und deshalb durch den Alkaligehalt abweichend von den übrigen Messungen nur unmerklich beeinflusst sein können. Nach Noyes und Sammet beträgt der mögliche Fehler ihrer Versuche etwa 0·8%.

Die Beweglichkeit des H-Ions beträgt also:

	bei 18°	bei 25°
nach Noyes und Sammet mindestens	327	361
nach Gorke höchstens	324	357

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49 (1903).
[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.
[3]) Handbuch.
[4]) Zeitschr. f. Elektrotechn. **13**, 333 (1907).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 170 (1906)

Bücherschau.

Die Kultur der Gegenwart. Herausgegeben von P. Hinneberg. Teil 1, Abt. 6. Systematische Philosophie, von W. Dilthey, A. Riehl, W. Wundt, W. Ostwald, H. Ebbinghaus, R. Eucken, Fr. Paulsen, W. Münch, Th. Lipps. VIII + 432 S. Berlin und Leipzig, B. G. Teubner 1907. Preis M. 10.—.

Ich weiss nicht, ob in irgend einer Zeit die Sammelwerke so geblüht haben, wie gegenwärtig. Das Einzelbuch, dessen Gegenstand vom Verfasser gewählt wurde, der dann auch Umfang und Behandlungsweise nach seinen Bedürfnissen oder seiner Einsicht bestimmte, tritt immer mehr zurück gegen die Sammlung, in welcher eine mehr oder weniger uniforme Reihe von Werken verschiedener Autoren sich nach einem bestimmten Gesichtspunkte vereinigt finden. Bald ist es der Leserkreis, bald der Inhalt, bald endlich die Gesinnung im allgemeinen, welche den zusammenhaltenden Faden ergibt. Dass eine solche Art der Arbeit nicht nur dem Publikum willkommen ist, sondern auch in irgend einer Weise den Bedürfnissen der Schriftsteller entspricht, ergibt sich daraus, dass sich ausgezeichnete Namen selbständiger, ja eigenwilliger Denker oft genug in den Reihen der unter einem Buchdeckel vereinigten Autoren finden; Namen von Männern, denen ein jedes beschriebene Blatt Papier bereitwilligst von den Verlegern abgenommen werden würde, die also nicht erst der Anlehnung an den Herausgeber bedurften, um das, was sie zu sagen hatten, an den Mann zu bringen.

Auch der Berichterstatter hat sich, wie die obenstehende Namenliste zeigt, diesem allgemeinen Zuge nicht versagt. Allerdings hatte es für ihn einen besondern Reiz, als Naturforscher sich innerhalb der illustren Gesellschaft der Vertreter der Geisteswissenschaften zu bewegen, um dem Publikum Ähnlichkeit und Unterschied dieser beiden Denk- und Wissensrichtungen möglichst anschaulich vor Augen zu führen. Allerdings scheint es sich dann schliesslich herausgestellt zu haben, dass ein so grosser Unterschied gar nicht vorhanden ist, wie denn auch einige andere Namen sich in dieser Sammlung finden, bei denen man ein wenig im Zweifel sein könnte, welcher Gruppe man ihn zuzurechnen hätte: der rechten, wo die Schafe, oder der linken, wo die Böcke stehen.

Die Gegenstände, welche von den im Titel genannten Autoren behandelt worden sind, sind der Reihe nach: Wesen der Philosophie. Logik und Erkenntnistheorie. Metaphysik. Naturphilosophie. Philosophie der Geschichte. Ethik. Pädagogik. Ästhetik. Die Zukunftsaufgaben der Philosophie.

Nach dem Programm des Gesamtwerkes handelt es sich hier nicht um eine erschöpfende gelehrte Darstellung, sondern um eine kurzgefasste und kräftig herausgearbeitete Kennzeichnung des Inhaltes der einzelnen genannten Gebiete, wobei der Betätigung der persönlichen Auffassung der freieste Spielraum gelassen wurde; anders hätte sich ja überhaupt nicht das Zusammenarbeiten der hier verbundenen Männer ermöglichen lassen, von denen jeder eine scharf gezeichnete wissenschaftliche Persönlichkeit für sich darstellt. Wenn hierdurch ziemlich nahe

nebeneinander sich gegensätzliche Auffassungen vertreten und entwickelt finden, so wird dieser Nachteil — wenn es überhaupt ein Nachteil ist — eben durch die persönliche Beschaffenheit der einzelnen Verlautbarungen reichlich ausgeglichen. Und dies ist gleichzeitig ein Kompliment an den Leser, dem es unter diesen Umständen überlassen bleibt, sich nach verschiedenster Richtung überzeugen oder überreden zu lassen, je nach dem Zutrauen, das der einzelne ihm hier einzuflössen vermag. Denn leicht haben es die Autoren ihren Lesern nicht gemacht; wenn auch überall auf gelehrten Apparat verzichtet ist, so hat doch jeder seine Rede so gewählt, wie man sie einem Kreise geistig Gleichstehender gegenüber einrichtet, vor denen er seine besten und schärfsten Waffen und seine geschicktesten Paraden zur Geltung zu bringen sich bemüht.

Wie es scheint, hat der grosse Kreis der geistig Belebten dieses sachliche Kompliment lebhaft und dankbar empfunden, denn eben während dieser Bericht geschrieben wird, befindet sich eine neue, grosse Auflage des Bandes in Vorbereitung, da die erste nahezu völlig erschöpft ist.

Auf Einzelheiten einzugehen, darf der Berichterstatter sich wohl in diesem Falle schenken. Denn jeder einzelne Beitrag ist unter den geschilderten Umständen einigermassen als ein Kunstwerk aufzufassen, dessen Reiz nur unmittelbar genossen werden kann. Das nur mag gesagt werden, dass der Leser, wie er sich auch sonst zu dem verschiedenartigen Inhalte stellen mag, das Buch nicht ohne das Gefühl aus der Hand legen wird, einmal in wirklich interessanter Gesellschaft gewesen zu sein. *W. O.*

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster. Siebente, verbesserte und vermehrte Auflage. 106 S. Leipzig, Veit & Co. 1907. Preis geb. M. 2.40.

Dies Büchlein ist allen Lesern der Zeitschrift zu gut bekannt, als dass ein Weiteres nötig sein sollte, als der Hinweis auf den regelmässigen Gebrauch, der sich durch die regelmässigen Neuauflagen kennzeichnet. Nur einige Bemerkungen in der Vorrede, die sich zum Teil unmittelbar an den Berichterstatter wenden, bedürfen einiger Aufklärung. Die Behauptung, dass das Prinzip der Bemessung der Dezimalen nach der Genauigkeit der Daten von der Atomgewichtskommission „trotz mehrfacher diesbezüglicher Hinweise" keine Beachtung gefunden hätte, ist unrichtig. Noch lange bevor der Verf. „diesbezügliche" Hinweise ergehen zu lassen in der Lage war, hat die Kommission den Grundsatz aufgestellt (und ihn auch öffentlich ausgesprochen), dass die Verbindungsgewichte mit so viel Dezimalen mitgeteilt würden, dass die letzte auf weniger als halbe Einheit unsicher anzusehen sei. Dies Prinzip ist dann auch nach Möglichkeit durchgeführt worden. Wie unsicher aber bei den Verbindungsgewichten die Schätzung der wahrscheinlichen Genauigkeit ist, hat der Zusammenbruch des Stasschen Systems gezeigt. Daher werden Meinungsverschiedenheiten über diesen Gegenstand nicht aus der Welt zu schaffen sein, und niemand darf beanspruchen, in dieser Materie ein unfehlbares Urteil zu haben. Wo es auf eine Sicherung der vorletzten Dezimale bei verwickeltern Rechnungen ankommt — und ich kann mir kaum Fälle denken, in denen eine solche Notwendigkeit ausser bei Atomgewichtsbestimmungen eintreten wird — kann der betreffende Forscher sich die Mühe machen, nach eigenem Urteil den wahrscheinlichen Fehler des betreffenden Atomgewichts zu bestimmen. Denn die von verschiedenen Seiten ausgeführten Neuberechnungen der Stasschen Atomgewichte haben gezeigt, dass selbst sachkundige Rechner je nach den Grund-

sätzen, die sie aufstellten und befolgten, zu verschiedenen Ergebnissen kamen. Für analytische Berechnungen aber reicht die Kommissionstabelle immer aus, und somit auch für das vorliegende Rechenhilfsmittel. *W. O.*

Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure, bearbeit von Dr. Hubert Jansen. XXXII + 123 S. Langenscheidtsche Verlagsbuchhandlung, Berlin 1907. Preis geb. M. 1.75.

Der Verein, dessen dankenswerter Führung wir dieses wertvolle Hilfsmittel verdanken, hatte seinerzeit eine Versammlung von Vertretern verschiedener Körperschaften und Zeitschriften, sowie der beteiligten Behörden einberufen, auf welcher die Grundsätze festgestellt wurden, in deren Ausführung das vorliegende Hilfsbuch entstanden ist. Das wesentliche hierbei war, dass ein Kompromiss zwischen der (unberechtigten) philologischen Forderung der möglichst buchstabengetreuen Überlieferung der ursprünglichen Wortform einerseits und der (berechtigten) Forderung einer eindeutigen, d. h. rein phonetischen Schreibweise anderseits geschlossen wurde. Der zweiten Forderung entspricht die volkstümliche, der ersten die gelehrte Schreibweise. Beide sind zulässig, und es ist grundsätzlich die Erwartung ausgesprochen worden, dass die gelehrte Schreibweise im Laufe der Zeit von der volkstümlichen verdrängt werden möge.

Allen nächstliegenden Vermutungen entgegen hat es sich nämlich von jeher herausgestellt, dass der Hund, wenn ihm der Schwanz abgehackt werden soll, es unweigerlich vorzieht, dass dies nicht auf einmal, sondern stückweise geschehe. Nach diesem Prinzip ist die stufenweise Annäherung der offiziellen Rechtschreibung an das ganz eindeutige Ideal der rein phonetischen Schreibung in einzelnen unvollständigen Ansätzen ausgeführt worden, und wir dürfen mit Sicherheit noch weitere Operationen erwarten, bis der Schwanz (oder ist es ein Zopf?) endgültig beseitigt ist. Allerdings sind uns hierbei inkonsequente Rückfälle (z. B. -ieren) nicht erspart geblieben. Ebenso muss man die Einführung des leidigen Unterschiedes zwischen volkstümlicher und gelehrter Schreibung als eine Konzession an jene psychologische Eigentümlichkeit ansehen, die zum Verschwinden in gegebener Zeit bestimmt ist. Inzwischen können wir uns darüber freuen, dass wenigstens eine Ordnung hergestellt worden ist, nach der wir uns vorläufig richten können.

W. O.

Elementare Theorie der Entstehung der Gezeiten von Aloys Müller. 86 S. Leipzig, J. A. Barth 1906. Preis M. 2.40.

Der Verfasser hat in der üblichen Darstellung, welche die Lehrbücher von der Entstehung der Gezeiten enthalten, insbesondere was die Begründung der doppelten Tagesperiode betrifft, Unklarheiten und Widersprüche gefunden, und ersetzt daher die vorgebrachten allgemeinen Überlegungen durch eine angemessenere, welche auf der Betrachtung der Bewegung der Erde um den gemeinsamen Schwerpunkt Erde—Mond und der Berücksichtigung der Zentrifugalkraft beruht. Die mathematische Theorie der Erscheinungen bleibt formal unverändert, weil jene ältern Theorien ja absichtlich so konstruiert worden waren, dass sie die Doppelperiode ergaben. Es war mit andern Worten das Resultat richtig der Erfahrung entnommen, und nur deren Begründung war falsch.

Wie es gekommen ist, dass zahllose Lehrbuchsautoren mit mehr oder weniger künstlichen Konstruktionen über die Widersprüche der gebräuchlichen Theorie sich hinweggeholfen haben, ohne der Theorie selbst ernsthaft zu Leibe zu gehen, erklärt der Verf. wie folgt: „Der Hauptgrund ist aber wohl zweifellos die gewaltige Macht der Tradition. Die Gewöhnung an ein Denkschema macht blind gegen alle Gründe, und es ist eine Tatsache, wenn sie auch noch so oft bestritten werden mag, dass das Denken der Menschen mehr bestimmt wird von der Tradition, in die es hineinwächst, als von ihm selbst und von der Logik. Darin liegt gewiss viel Heilsames, aber wenn man die Kontinuität in der Wissenschaft zum Prinzip erhebt, begeht man einen Verstoss gegen die Ökonomie des Denkens. So wird die Alleinherrschaft der statischen Theorie zu einer Warnungstafel für die Physik, aber in noch höherm Masse für die Philosophie, die bei weitem nicht über eine solche Exaktheit der Hilfsmittel verfügt, wie die Naturwissenschaft." *W. O.*

Les Ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques par A. Cotton et H. Mouton. 232 S. Paris, Masson & Cie 1906.

Die vorliegende vorzügliche Schrift enthält die Erfahrungen der Verfasser auf dem genannten, höchst interessanten Gebiete. Der Inhalt gliedert sich nach einer allgemeinen Einleitung in die folgenden Kapitel: Theorie des Mikroskops und Grenze der Sichtbarkeit mikroskopischer Objekte. — Anwendung von Licht kurzer Wellenlänge. — Ultramikroskopische Apparate. — Ultramikroskopische Untersuchung fester Körper. — Die ultramikroskopischen Teilchen in Flüssigkeiten; die Brownsche Bewegung. — Die Kolloide; Erklärung ihrer Eigenschaften aus ihrer Struktur. — Ultramikroskopische Untersuchung der elektrischen Fortführung. — Form und Struktur der ultramikroskopischen Teilchen. — Die ultramikroskopischen Objekte in der Biologie.

Wie man sieht, handelt es sich um eine ganze Reihe wichtiger Fragen, die alle eine mehr oder weniger erhebliche selbständige Förderung in dieser Schrift finden. Als Beispiel sei die sehr einfache Einrichtung angeführt, welche die Ausführung ultramikroskopischer Arbeiten mit sehr geringen Mitteln gestattet. Sie besteht in einem Parallelepipedon aus Glas mit schiefen Endflächen. Das Licht tritt schräg von oben durch eine der Endflächen senkrecht ein, wird an der untern Fläche total nach oben reflektiert, durchdringt das Objekt (das ohne Luftschicht aufgelegt sein muss) bis zum Deckglase und wird von dort wieder total nach unten reflektiert, ohne in das Objektiv dringen zu können. Als Lichtquelle dient eine kleine Bogenlampe von 3 Amp., da es nur auf den Glanz (Lichtstärke der Flächeneinheit) der Quelle, nicht auf ihre Ausdehnung oder totale Lichtstärke ankommt. Ihr Bild wird durch eine Linse so entworfen, dass es in den Fokus des Objektivs gelangt. Die ganze Änderung an dem gewöhnlichen Aufbau des Mikroskops beschränkt sich hiernach daraut, dass der Tubus ein wenig gehoben werden muss, um für den gläsernen Rhombus Platz zu machen.

Es ist hier nicht möglich, auf alle die Einzelheiten hinzuweisen, deren Kenntnisnahme von Interesse für den Forscher auf diesem Gebiete ist; doch wird das Mitgeteilte genügen, um die Arbeit als einen erheblichen Beitrag zur Sache zu kennzeichnen. *W. O.*

Stereochemistry by A. W. Stewart. XVII + 583 S. Longmans, Green & Co., London, New-York, Bombay and Calcutta 1907. Preis 10 sh. 6 d.

Dieser Band bildet einen Teil der Reihe ausgezeichneter physikochemischer Einzellehrbücher, die unter der Leitung William Ramsays erscheinen, und von denen bereits mehrere an dieser Stelle haben angezeigt werden können. Der Verfasser hat den vorliegenden Gegenstand, der, wie bekannt, bereits mehrfache Bearbeitung erfahren hat, in persönlich selbständiger Weise aufzufassen gewusst, und innerhalb des gewiesenen Umfanges ein gut übersichtliches Hilfsmittel zur Orientierung und Anregung weiterer Forschungen geschaffen. Das weitschichtige Material wird zunächst in die beiden grossen Gruppen der Stereoisomerie und der auf räumliche Verhältnisse zurückgeführten Erscheinungen geteilt, bei denen Isomerie nicht in Frage kommt. In dem ersten Teile finden sich die Kapitel: das asymmetrische Kohlenstoffatom; inaktive Verbindungen; aktive Verbindungen; die Bestimmung der Konfiguration; das asymmetrische Kohlenstoffatom als Ringbestandteil; zwei Ausnahmefälle der optischen Aktivität; quantitative Beziehungen zwischen Drehung und der Natur des asymmetrischen Kohlenstoffatoms; andere aktive Elemente. Hieran schliessen sich die folgenden Kapitel über solche Fälle, bei denen optische Aktivität nicht in Frage kommt: Cis-Trans-Isomerie bei zyklischen Verbindungen; geometrische Isomerie der Äthylenverbindungen; geometrische Isomerie der Kohlen-Stickstoffverbindungen; Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen; Stereoisomerie der Kobaltverbindungen; Stereoisomerie der Platinverbindungen; Stereoïsomerie der Chromverbindungen.

Die zweite Abteilung über nichtisomere Stoffe bringt: die Erscheinungen der sterischen Hinderung; Beziehungen zwischen der Raumformel und den chemischen Eigenschaften; der Einfluss der Substitution auf die Bildung und die Beständigkeit der zyklischen Verbindungen; die Konfiguration der optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen; die Raumformel des Benzols; Schluss. Ferner finden sich noch zwei Anhänge, die physiologischen Beziehungen der Stereochemie und die Konstruktion von Raummodellen betreffend.

Der Berichterstatter hat in dem anschaulich geordneten Material eine lebhafte Anregung zu einer allgemeinen Bearbeitung des Problems vom Standpunkte der Mannigfaltigkeitslehre aus empfunden, wodurch die tatsächlich vorhandenen wissenschaftlichen Ergebnisse erst ihre ganze Fruchtbarkeit gewinnen würden, doch muss er wegen zunehmenden Zeitmangels diese reizvollen Aufgaben jüngern Kräften überlassen. Für die gegenwärtig im Vordergrunde stehende Anschauungsweise der Chemiker ist ja die Darstellungsweise des Buches selbst bei weitem die befriedigendere. Als charakteristisch hierfür sei beispielsweise die allgemeine Betrachtung angeführt, mit welcher die Darstellung abgeschlossen wird. Über die Frage der Razemisierung durch Hitze findet sich die Bemerkung: „Wir haben keine Idee über die Ursache dieser Neuordnung, ob sie dadurch veranlasst wird, dass die in Betracht kommenden Atome vom Rest der Molekel abgespalten werden, von dem sie weiterhin in neuer Stellung aufgenommen werden; oder ob die Änderung bloss durch die intramolekularen Schwingungen der Atome hervorgerufen werden, deren Amplitude zunimmt, bis die Atome endlich in die neuen Lagen fallen, von denen zurückzukehren sie keine Ursache haben. Die Beantwortung einer derartigen Frage würde uns zu den wichtigsten Ergebnissen führen.“

Wir haben hier wieder ein anschauliches Beispiel für die Entstehung von Scheinproblemen aus mechanistischen Hypothesen, an welchen dieses Gebiet der

Chemie so besonders reich ist. Der Verfasser sieht seine hypothetischen Atombilder für so real an, dass er sich nicht einmal die Frage stellt, wodurch die beiden von ihm aufgestellten Möglichkeiten sich überhaupt experimentell unterscheiden würden. Bevor eine solche Frage aber wenigstens grundsätzlich beantwortet ist, hat die Aufstellung des gegebenen Unterschiedes überhaupt keinen angebbaren Sinn.

Doch dies sind alte Schmerzen. Der Berichterstatter hat so manche vernünftige Dinge trotz vorhandener Trägheits- und anderer Widerstände sich doch durch ihre innere Kraft durchsetzen gesehen, dass er auch solchen scheinbar hoffnungslosen Fällen gegenüber die Hoffnung keineswegs verliert. *W. O.*

Rivista di Scienza. Organo internazionale di sintesi scientifica. Comitato di direzione: G. Bruni, A. Dionisi, F. Enriques, A. Giardina, E. Rignano. Bologna, N. Zanichelli; London, Williams & Norgate; Paris, F. Alcan; Leipzig, Wilhelm Engelmann. Band 1, Heft 1. Einzelpreis M. 7.50.

Das Erscheinen dieser gleichzeitig internationalen und allgemeinwissenschaftlichen Zeitschrift ist ein sehr bemerkenswertes Zeichen unserer Zeit, welche, wie ich bereits vielfach hervorgehoben habe, allseitig den Weg der Synthese geht. Die Abkehr von enger und ängstlicher Fachabgrenzung ist ebenso ein Ausdruck dieses allgemeinen Zuges, wie das schnelle und starke Erwachen des Internatiolismus, nämlich aller der Betätigungen, bei denen die Verschiedenheit des Stammes und der Sprache keinen wesentlichen Unterschied macht. So ist auch die „Rivista“ dazu bestimmt, beide Grenzen zu überbrücken, indem sie ebenso die Wissenschaft wie die Menschheit als eine Einheit darzustellen sich bemüht. In wie bemerkenswertem Grade den Herausgebern dies gelungen ist, lässt die Liste der Beiträge des ersten Heftes erkennen. Wir finden da: Picard, La mécanique classique et ses approximations successives; W. Ostwald, Zur modernen Energetik; G. Ciamician, Problemi di chimica organica; E. Raffaele, Il concetto di specie in biologia; H. E. Ziegler, Die natürliche Zuchtwahl; C. Supino, Il carattere delle leggi economiche; W. Cunningham, Impartiality in history; J. Tannery, Questions pédagogiques; ferner Kritiken und Nachrichten.

Wenn etwas an dieser erfreulichen Erscheinung zu bedauern ist, so ist es die noch immer fortdauernde Verschiedenheit der Sprachen, die auch in diesem Hefte bereits voll zur Geltung kommt. Die vier zugelassenen Sprachen sind auch alle schon vertreten, und es wäre interessant zu wissen, wie viele Leser ohne erhebliche Verschiedenheit des Verständnisses von sprachlicher Seite das ganze Heft durchlesen könnten. Der Berichterstatter muss bekennen, dass er sich nicht ganz hierzu imstande fühlt. Die Abhilfe besteht natürlich in der Einführung einer allgemeinen Hilfssprache, die zunächst als fünfte neben die vorhandenen treten, sie aber im Laufe der Zeit voraussichtlich mehr und mehr zurückdrängen wird.

Nun ist gerade in dieser Beziehung in jüngster Zeit ein sehr grosser Schritt vorwärts geschehen. Die Delegation für die Einführung einer allgemeinen Hilfssprache hat, nachdem die Association der Akademien wegen „Unzuständigkeit“ die ihr angetragene Entscheidung abgelehnt hat, nach angestrengter Arbeit (rund 60 reelle Arbeitsstunden, ungerechnet die privaten Vorarbeiten der Mitglieder) festgestellt, dass zwar von den vorhandenen künstlichen Hilfssprachen keine ganz den zu stellenden Anforderungen genügt, dass aber Esperanto nach Anbringung

einiger nicht prinzipieller, aber notwendiger Änderungen (z. B. die Abschaffung der akzentuierten Buchstaben, welche keine Zeitungsdruckerei zur Verfügung zu haben pflegt) als Grundlage der künftigen Hilfssprache anzunehmen ist; hierbei ist gleichzeitig das fundamental wichtige Prinzip der Entwicklung an Stelle der bisherigen Festlegung auf das „Fundamento" angenommen worden. Da seitens der Delegation das möglichste getan worden ist, um sich der Übereinstimmung mit führenden Männern des Esperanto zu versichern, und um Fühlung mit dem vorhandenen Sprachausschuss desselben zu nehmen und zu erhalten, so steht zu hoffen, dass nunmehr diese beiden grossen Ströme in dem gleichen Bett weiterfliessen werden. In kurzer Frist wird der Welt vielleicht schon die Hilfssprache in der Form vorgelegt werden, von der gesagt werden darf, dass in absehbarer Zukunft ein grösserer Wechsel ausgeschlossen sein wird. Damit wird eines der grössten Hindernisse fortgeräumt sein, welches der Ausbreitung dieses gegenwärtig wichtigsten aller Kulturfortschritte noch im Wege gestanden hat.

Vielleicht wird bereits beim zweiten Bande der „Rivista" darüber berichtet werden können, dass sie Abhandlungen in der Weltsprache enthält. *W. O.*

Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs von M. Scholtz (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, XI. Heft, 8. Bd., 13. Heft). Stuttgart, F. Enke 1907. Preis M. 1.—.

Der in der Überschrift gekennzeichnete Gegenstand, dessen erhebliches theoretisches Interesse nicht erst bezeichnet zu werden braucht, findet sich von einem mitten in dieser Arbeit stehenden Forscher sachgemäss dargestellt.

W. O.

Das Werden der Welten von Svante Arrhenius. Mit Unterstützung des Verfassers aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. VI + 208 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1907. Preis M. 4.20.

Vor einer Reihe von Jahren hatte der Berichterstatter an dieser Stelle auf das zweibändige Werk von Arrhenius hinzuweisen, in welchem er seine Ansichten über die Physik des Weltraumes (**44**, 510) seinen Fachgenossen vorlegte. Die ungewöhnliche Originalität und Selbständigkeit der dort vertretenen wissenschaftlichen Anschauungen hat manchen Widerspruch hervorgerufen, der nicht selten an die langverflossenen ersten Tage der Ionentheorie erinnerte. Indessen wendete sich jenes Werk seiner Anlage und seinem Umfange nach an einen ziemlich engen Kreis von Mitarbeitern auf dem gleichen wissenschaftlichen Gebiete, und es hat seine Wirksamkeit auch wesentlich auf jenen Kreis beschränkt.

Das vorliegende leichtere Bändchen wendet sich dagegen von vornherein an einen weitern Kreis, nämlich den aller naturwissenschaftlich Interessierten. Der Inhalt ist mehrfach in der Heimat des Verfassers von ihm vorgetragen worden und hat stets das lebhafteste Interesse erregt; die schwedische Originalausgabe dieser Vorträge hat dann in kürzester Frist eine ganze Anzahl von Auflagen erlebt und eine Verbreitung gefunden, die sonst nur ausgezeichneten und auffallenden Werken der schönen Literatur zu erreichen vergönnt ist.

Auch für die deutsche Ausgabe, die in sprachlich ganz einwandfreier Gestalt hier vorliegt, ist ein gleicher Erfolg zu erwarten. Wie in jedem Falle, wo der Stoff lange Zeit erwogen und dann mehrfach geformt worden ist, hat die Darstel-

lung eine wohltuende Abrundung und einfache Eindringlichkeit erreicht, die dem Leser bei geringer Mühe einen reichlichen Gewinn sichert und daher von vornherein seine Sympathie gewinnt. Die Methode, von dem gegenwärtigen Zustande der Erde auszugehen und an den noch heute zu beobachtenden Erscheinungen, insbesondere der vulkanischen Tätigkeit, Schlüsse auf ihre Ursache und weiterhin Schlüsse auf frühere Zustände zu ziehen, ist nicht nur wissenschaftlich die haltbarste, sondern auch didaktisch die förderlichste. So folgen wir dem sichern und gedankenreichen Führer gern durch seine Darstellung der vulkanischen Erscheinungen und des Erdbebens zu der Betrachtung der Erde als einer Wohnstätte lebender Wesen, wobei die bemerkenswerte Theorie vom Einfluss des Kohlensäuregehaltes der Luft auf mittlere Temperatur der Erdoberfläche mittels der Transformation kurzwelliger Strahlung in langwellige zur Darstellung kommt. Das dritte Kapitel behandelt die Strahlung und die Konstitution der Sonne, das nächste den Strahlungsdruck, dessen Verwertung zur Erklärung kosmischer Erscheinungen wohl den persönlichsten und weitreichendsten Teil der neuen Ideen bildet, mit denen der Verfasser die alten Probleme befruchtet hat. Die nächstfolgenden Kapitel bringen: Der Sonnenstaub in der Erdatmosphäre; Polarlicht und Variation des Erdmagnetismus. Untergang der Sonne; Entstehung der Nebelflecken. Nebelfleckenzustand und Sonnenzustand. Die Ausbreitung des Lebens durch den Weltenraum.

Es kann nicht ausbleiben, dass bei so weitreichenden und tiefgreifenden Problemen und der ungewöhnlichen Selbständigkeit des Verfassers in ihrer Behandlung hier und da sich ein Widerspruch regen mag, und man gewisse in die Tiefen vergangener und künftiger Zeiten hineinreichende Anschauungen nicht ohne weiteres anzunehmen bereit sein wird. Aber da der Unsicherheitskoeffizient der Extrapolation in sehr schnellem Verhältnis mit der Entfernung von der Gegenwart, und zwar nach beiden Richtungen der Zeit, zunimmt, so sind derartige Meinungsverschiedenheiten um so sicherer zu erwarten, je weiter jene Extrapolation geführt wird. Um so weniger hängt denn aber auch davon ab, in welchem Sinne die streitige Frage entschieden wird, und für solche letzte Fragen kommen dann andere Faktoren zur Geltung, als die nüchterne Wissenschaft. Gerade deshalb haben sie allerdings auch die besonders faszinierende Wirkung, die sich in der grossen Leidenschaft ausdrückt, mit der sie gemeinhin diskutiert zu werden pflegen. So dürfen sie an dieser Stelle auf sich beruhen bleiben, zumal sich schwerlich ein Leser der Zeitschrift die persönliche Bekanntschaft mit diesem höchst anziehenden Werke wird versagen wollen. *W. O.*

Thermodynamics. An introductory treatise dealing mainly with first principles and their direct applications by G. H. Bryan (Sammlung von Lehrbüchern aus dem Gebiete der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen, Bd. XXI). XIV + 204 S. Leipzig, B. G. Teubner 1907. Preis geb. M. 7.—.

Mit diesem Bande hat die wertvolle Sammlung einen ausgezeichneten Beitrag gewonnen. Der wohlbekannte Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, das Lehrgebäude der Thermodynamik oder vielmehr Energetik in der Weise der theoretischen Mechanik streng und konsequent auf Grund ausdrücklich formulierter Grundsätze deduktiv aufzubauen. Er macht mit Recht darauf aufmerksam, dass in den bisherigen Lehrbüchern bewusst und unbewusst eine Vermischung der

experimentellen und der theoretischen Darstellung beliebt wurde. Dies ist natürlich einfach ein Ausdruck für den Entwicklungszustand der Wissenschaft. Die Energetik ist nicht viel älter als ein halbes Jahrhundert, und ihre experimentellen Ergebnisse waren so gross und mannigfaltig, dass natürlich zunächst die Periode ihrer Entwicklung eintreten und ablaufen musste, in der die materiellen Ergebnisse bei weitem die wichtigsten sind, und die formale Seite nur so weit berücksichtigt wird, als zur Sicherung und Klärung der Ergebnisse nötig erscheint. Allerdings besitzen wir beispielsweise in dem äusserst sorgfältigen Buch von C. Neumann eine Darstellung, die an formaler Strenge nichts zu wünschen übrig lässt; aber die grundsätzliche Scheidung der formalen Thermodynamik von der materialen ist hier, seinem elementaren Charakter entsprechend, absichtlich nicht durchgeführt.

Auch in dem vorliegenden Werke ist dieser erste Teil zwar räumlich sauber abgetrennt, aber doch noch nicht ganz fortgelassen, so dass tatsächlich die ersten drei Kapitel im wesentlichen den traditionellen elementaren Inhalt aufweisen. Sie behandeln die physikalischen Tatsachen der Thermodynamik: allgemeine Begriffe von Wärme und Temperatur, spezifische Wärme und andere thermische Koeffizienten, Zustandsänderungen, kritische und dreifache Punkte, erster und zweiter Hauptsatz. Die angehängte Transformation der thermischen Koeffizienten als ein wesentlich mathematisch-formales Kapitel, das den Apparat für spätere Anwendungen zurechtlegt.

Erst der zweite Teil enthält die Grundlagen einer rationellen Thermodynamik im systematischen Aufbau. Die Kapitelüberschriften sind: Wiederholung gewisser Prinzipien der rationellen Mechanik. Allgemeiner Begriff der Energie. Irreversibilität. Die Charakteristiken eines thermodynamischen Gebildes. Der Begriff der Temperatur. Gebundene Energie und Entropie. Ausdrücke für die freie Energie unter bestimmten Bedingungen. Bedingung der Stabilität. Thermodynamische Potentiale.

Hiermit ist die allgemeine Grundlegung abgeschlossen, und ein dritter Teil bringt deren Erläuterung und Entwicklung in der Anwendung auf besondere Gebilde. Die erörterten Fälle sind: Anwendung der Thermodynamik auf die Strahlung. Thermodynamische Formeln für ein einfaches Gebilde. Vollkommene Gase. Bestimmung thermodynamischer Grössen. Änderungen der Formart. Phasengleichgewicht mit mehr als einem Bestandteil. Umkehrbare thermoelektrische Erscheinungen. Geometrische und dynamische Veranschaulichungen.

Wie man sieht, handelt es sich um ein Werk, das auch dem Mitarbeiter in der allgemeinen Chemie von unmittelbarem Nutzen ist. Denn, wie wiederholt hervorgehoben wurde: die chemischen Anwendungen der allgemeinen Energetik bilden den obersten Teil der angewandten Thermodynamik, einfach aus dem Grunde, weil hier die Anzahl der Veränderlichen formal beliebig gross sein kann, wenn auch praktisch die Untersuchungen über die Zahl sechs (vier Bestandteile, Wärme und Volumenenergie) nicht hinausgegangen sind. Die Darstellung ist überaus klar, und selbst auf dem fernerliegenden Felde der chemischen Energetik beobachtet der Verfasser eine sehr beachtenswerte Kritik und Vorsicht. So kann das Werk den Lesern der Zeitschrift zur Anschaffung bestens empfohlen werden, denn das blosse Durchlesen eines Leihexemplars kann natürlich bei einem derartigen Werke nicht von grossem Nutzen sein. *W. O.*

Am 18. Dezember 1907 verschied im dreiundachtzigsten Lebensjahre

WILLIAM THOMSON,
LORD KELVIN

als letzter Überlebender aus den Begründern der klassischen Thermodynamik. Originalität, schöpferische Kraft und Mannigfaltigkeit der Betätigung haben ihn in der Reihe der führenden Geister einen der ersten sein lassen.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Über scheinbar umkehrbare photochemische Vorgänge und photochemische Übertragungskatalyse.

Von

R. Luther und Joh. Plotnikow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Im Anschluss an die Untersuchung R. Luthers über die umkehrbare photochemische Zersetzung der Silberhaloide[1]) führte R. Liesegang eine ganze Reihe photochemischer Vorgänge an, die ebenfalls umkehrbar sein sollten[2]). Eine genaue Durchsicht dieser Beispiele, zum Teil verknüpft mit experimentellen Nachprüfungen, zeigte alsbald, dass es sich in allen diesen Fällen um „scheinbar" oder „partiell" umkehrbare photochemische Reaktionen handelt. Unter einer „umkehrbaren" photochemischen Reaktion schlechtweg soll eine solche verstanden werden, die unter dem Einfluss des Lichts eintritt und nachher im Dunkeln vollständig wieder zurückgeht. Nach beliebig häufigem Belichten und Verdunkeln im hermetisch abgeschlossenen Raum muss der Dunkelzustand wieder vollständig identisch mit dem ursprünglichen bleiben, so dass das Hin- und Herschwanken des Systems zwischen dem Licht- und Dunkelzustand beliebig häufig wiederholt werden kann[3]). $AgCl + Cl_2 + HCl$, aq., oder Anthracen + Dianthracen (gelöst) sind Beispiele für solche vollständig „umkehrbare" Systeme. Ganz anders liegt die Sache bei „scheinbar umkehrbaren" Systemen. Hier sind es — wie eine nähere Betrachtung lehrt — nur ein oder einige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1899).

[2]) Arch. f. wiss. Photogr. **1**, 111 (1900).

[3]) Wenn nicht neben dem umkehrbaren ein vollständig unabhängiger irreversibler Vorgang einhergeht.

bestimmte Stoffe, die nach Verdunkeln des vorher belichteten Systems in ihren alten Zustand praktisch vollständig zurückkehren. Die übrigen haben dagegen kausal damit verknüpft nicht umkehrbare, dauernde Änderungen erlitten. Eine restitutio ad integrum findet also nicht statt, und eine Arbeitsleistung des Lichts braucht nicht angenommen zu werden.

An einem konkreten, dem Photographen und Chemiker wohlbekannten Beispiel, das als Typus für alle[1]) analogen Fälle dienen kann, lässt sich der kausale Zusammenhang zwischen der irreversiblen und der pseudoreversiblen Reaktion am einfachsten zeigen.

Die rote Lösung von Ferrooxalat (Eisenoxalatentwickler) wird beim Stehen im Dunkeln missfarbig, dann grün: es tritt Oxydation des Ferrooxalats zu Ferrioxalat durch Luftsauerstoff ein. Bringt man die grüne Lösung in genügend intensives Licht, so wird sie wieder rot, denn im Licht zerfällt Ferrioxalat in Ferrooxalat und Kohlendioxyd, und in genügend starkem Licht überwiegt diese Reduktion die nach wie vor stattfindende Oxydation durch Luftsauerstoff. Wenn man also nur auf die Farbenänderung seine Aufmerksamkeit richtet, so könnte man geneigt sein, diesen Vorgang zu der Klasse der wahrhaft „umkehrbaren" zu zählen. Man sieht aber sofort, dass dies nicht der Fall ist, denn neben der reversiblen Reaktion verläuft — und zwar kausal mit ihr verknüpft — eine irreversible: die Oxydation von Oxalsäure durch Luftsauerstoff. Die Farbenänderung rot-grün kann also nicht beliebig häufig wiederholt werden, sondern nur so lange, als noch Sauerstoff oder Oxalsäure vorhanden ist. Dies Beispiel zeigt, dass man bei der Charakterisierung einer photochemischen Reaktion, als einer „umkehrbaren" vorsichtig sein muss, da unter Umständen ein verborgener irreversibler Vorgang die scheinbare Reversibilität bedingen kann[2]).

---

[1]) Das einzige unter den von Liesegang angeführten Beispielen, in dem die Pseudoreversibilität nicht von vornherein klar zutage tritt, ist die Rotfärbung von Ammoniumrhodanidlösungen im Licht, jedoch zeigten Versuche, dass die Farbenänderung durch Anwesenheit von Spuren von Eisensalzen und Sauerstoff bedingt und von einer irreversiblen Oxydation des Rhodanids (zu Canarin) begleitet ist. Vgl. auch Th. v. Grotthus, Ostwalds Klassiker Nr. 152, S. 94.

[2]) In diesem Zusammenhang mögen einige vor Jahren im hiesigen Institut angestellte, leider unvollendet gebliebene Versuche von Dr. Kuntze-Fechner über die „Phototropie" fester Stoffe erwähnt sein. Herr Kuntze-Fechner fand, dass bei einer Anzahl der damals als phototrop bekannten Stoffe neben der scheinbar reversiblen Farbenänderung auch eine irreversible Bildung eines stabilen Isomeren eintritt.

Herr Kuntze-Fechner stellte damals noch die interessante Tatsache fest, dass zu jeder Lichtstärke eine ganz bestimmte Temperatur des phototropen Stoffes gehört, bei der die Farbe sich weder in einem, noch im andern Sinne ändert.

Das Studium der pseudoreversiblen photochemischen Vorgänge gewinnt noch dadurch ein gewisses Interesse, dass die chemischen Vorgänge in der Retina des Auges vermutlich zu dieser Klasse gehören. Wenigstens fand S. Garten[1]) für den Sehpurpur der Froschnetzhaut ein Verhalten, das vollkommen analog dem der oben beschriebenen rein chemischen Systeme ist. Im Licht bleicht der Sehpurpur zu Sehgelb aus, der sich im Dunkeln wieder zu Sehpurpur regeneriert usw. Aber, wie bei den besprochenen chemischen Systemen, ist auch hier die Regeneration keine vollständige: bei jedem Farbwechsel wird die Farbenintensität, sowohl des Gelbs wie des Purpurs, immer weniger und weniger gesättigt und sinkt nach einigen Belichtungen und Verdunklungen unter die Schwelle der Wahrnehmbarkeit. Mit Recht vermutet Garten deshalb das Vorhandensein eines irreversiblen Nebenvorgangs, und sein auf S. 180 gegebenes hypothetisches Schema der partiellen Regeneration des Sehpurpurs erinnert durchaus an die von uns oben auseinandergesetzten allerdings nicht hypothetischen Schemata.

Es sei an das Obige noch eine allgemeine Bemerkung geknüpft. Die Aufgabe des Auges ist wesentlich die eines kompendiösen sich rasch einstellenden chemischen Photometers (Aktinometers). Die Bedingung der raschen Einstellung ohne Nachwirkungen setzt voraus, dass die Produkte der photochemischen Reaktion dauernd schnell entfernt werden. Dies könnte bei irreversiblen photochemischen Vorgängen etwa durch Fortdiffusion geschehen, würde aber einen sehr grossen Materialverbrauch, resp. ein sehr entwickeltes Kanalisationssystem bedingen, was der Forderung der Kleinheit widerspricht. Wesentlich ökonomischer arbeiten die pseudoreversiblen photochemischen Vorgänge, denn hier wird eins der Produkte der photochemischen Reaktion an Ort und Stelle auf chemischem Wege fortgeschafft, und die Diffusion hat nur die Aufgabe, die definitiv verbrauchten Stoffe nachzuliefern, resp. die definitiven Reaktionsprodukte zu entfernen. Am sparsamsten arbeiten natürlich die wirklich reversiblen photochemischen Vorgänge, denn hier findet überhaupt kein dauernder Stoffverbrauch statt. Andererseits scheinen wirklich reversible photochemische Vorgänge so selten zu sein, dass den Organismen im Laufe ihrer Entwicklungsgeschichte keine genügend grosse Auswahl zur Verfügung stand, aus denen sie sich diejenigen für ihre Zwecke nutzbar machen konnten, welche im Kampf ums Dasein die geeignetsten sind. Vor allem die Bedingung der raschen

[1]) Über die Veränderung des Sehpurpurs durch Licht. Gräfes Arch. f. Ophthalm. 59, 112 (1906).

Einstellung, d. h. der Freiheit von Nachwirkungen ist für den Organismus ausserordentlich wichtig und wird unter den wirklich reversiblen photochemischen Vorgängen nur schwer zu finden sein. Es ist klar, dass ein rasch sehendes Auge sowohl dem Angreifer wie dem Angegriffenen ausserordentlich mehr Vorteile gewährt, als ein Auge, das nur langsam auf die Eindrücke reagiert. Da nun die Zahl der pseudoreversiblen photochemischen Vorgänge unverhältnismässig viel grösser ist als die der wirklich reversiblen, so war in dieser Klasse die Auswahl viel leichter. Es war daher a priori wahrscheinlich, dass der photochemische Vorgang in der Netzhaut ein pseudoreversibler ist, und dass der Organismus die geringe Unbequemlichkeit des grössern Stoffwechsels (im Vergleich zu den wirklich reversiblen) gern in Kauf nehmen würde, ohne ein kompliziertes Durchspülungssystem aufbauen zu müssen, wie es die Anwendung eines vollkommen irreversiblen photochemischen Vorgangs erfordern würde.

Diese Klasse von Reaktionen hat noch eine Seite, die ihr Studium wünschenswert erscheinen lässt. Eine wässerige Lösung eines Oxalats (ohne Eisen) wird auch im Licht nur sehr langsam von Luftsauerstoff oxydiert. Da nun die Oxydation von Ferrooxalat durch Sauerstoff ebenso wie die Selbstreduktion des Ferrioxalats im Licht rasch verlaufende Vorgänge sind, so leuchtet unmittelbar ein, dass ein Zusatz von etwas Eisensalz zu einer Oxalatlösung deren Oxydation durch Sauerstoff im Licht beschleunigen muss.

Die irreversible Gesamtreaktion:

$$C_2O_4H_2 + {}^1/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O$$

wird also durch Licht und Eisensalze katalysiert. Jedes für sich beschleunigt nicht oder nur wenig. Man kann das Eisensalz als „photochemischen Katalysator“, die ganze Erscheinung als „photochemische Katalyse“ bezeichnen. Dabei ist im vorliegenden Beispiel der ganze „Mechanismus“ dieser Katalyse durchaus durchsichtig und charakterisiert sie als Übertragungskatalyse.

Derartige Lichtkatalysen gibt es unzweifelhaft sehr viele; allein schon die zahlreichen Umlagerungen ungesättigter Verbindungen in der organischen Chemie, die durch „Jod und Licht bewirkt“ oder, richtiger, beschleunigt werden, bilden eine Klasse für sich.

Aus allen diesen Gründen schien es von Interesse, einen Fall von scheinbarem photochemischen Gleichgewicht und photochemischer Katalyse quantitativ zu untersuchen.

Ein geeignetes Reaktionspaar schien uns in den beiden Reaktionen:

$HJ + \frac{1}{2} O = J + \frac{1}{2} H_2O$ (im Dunkeln langsam, im Licht rasch)
$\frac{1}{2} H_3PO_3 + \frac{1}{2} H_2O + J = \frac{1}{2} H_3PO_4 + HJ$ (rasch; Licht ohne Einfluss)
gegeben zu sein.

Die Kinetik der ersten Reaktion ist kürzlich von Joh. Plotnikow[1]) eingehend untersucht worden, die zweite wurde schon vor längerer Zeit von Federlin[2]) gemessen. In der vorliegenden Arbeit wird ferner gezeigt werden, dass die resultierende irreversible Gesamtreaktion:

$$H_3PO_3 + \frac{1}{2} O_2 = H_3PO_4$$

ohne Anwesenheit des photochemischen Katalysators (*HJ*) weder im Dunkeln, noch im Licht eine messbare Geschwindigkeit besitzt.

Die beim ersten Beispiel besprochenen Verhältnisse lassen sich ohne weiteres qualitativ auch auf diesen Fall übertragen: In einem Gemenge von O_2, H_3PO_3 und HJ wird im Licht Jod ausgeschieden werden, welches im Dunkeln wieder verschwinden wird; die an sich sehr langsame Reaktion zwischen O_2 und H_3PO_3 wird durch „Jod und Licht" katalytisch beschleunigt werden.

In dem folgenden Abschnitt sollen zunächst die zu erwartenden quantitativen Beziehungen besprochen werden.

II. Theoretischer Teil.

In unserm Falle handelt es sich um die Reaktion:

$$HJ + \frac{1}{2} O = J + \frac{1}{2} H_2O$$

mit der Folgereaktion:

$$\frac{1}{2} H_3PO_3 + \frac{1}{2} H_2O + J = \frac{1}{2} H_3PO_4 + HJ.$$

Die Kinetik der Folgereaktionen ist bereits wiederholt erörtert worden. Es sind deshalb nur die bekannten Gleichungen in Anwendung auf unsere speziellen Versuchsbedingungen etwas näher zu besprechen.

Den Rechnungen liegen folgende Annahmen zugrunde: 1. Die beiden obigen Reaktionen verlaufen unabhängig voneinander. 2. Die Folgereaktion wird durch Licht nicht beeinflusst. 3. Die Geschwindigkeit der Reaktion: $\frac{1}{2} H_3PO_3 + \frac{1}{2} O = \frac{1}{2} H_3PO_4$ ist sowohl im Licht, wie im Dunkeln praktisch Null. 4. Für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gelten die weiter unten angenommenen speziellen Formeln. (In den folgenden Rechnungen und Tabellen sind alle Konzentrationen in g-Formelgewichten pro Liter ausgedrückt. Mengen pro Liter sind durch eckige, Konzentrationen durch runde Klammern gekennzeichnet.)

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 565 (1902).

Nach den Versuchen von Joh. Plotnikow über die Photokinetik der ersten Reaktion: $^1/_2 O + HJ = J + ^1/_2 H_2O$ ist die Geschwindigkeit der Zunahme der Jodkonzentration $\frac{d(J)_1}{dt}$ ceteris paribus proportional der Lichtstärke I, und der Sauerstoffkonzentration $(^1/_2 O)$:

$$\frac{d(J)_1}{dt} = k \cdot I \cdot (^1/_2 O). \tag{1}$$

Die Konstante K hängt noch von der H-Ionkonzentration, der Jodidkonzentration und der Temperatur ab.

In der zweiten Reaktion wird Jod verbraucht, und zwar ist die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme $-\frac{d(J)_2}{dt}$ nach Federlins und unsern Versuchen ceteris paribus proportional der jeweiligen Jodkonzentration (J), aber praktisch unabhängig von der Konzentration des Jodwasserstoffs und, wie wir fanden, auch vom Licht:

$$-\frac{d(J)_2}{dt} = k_2(J). \tag{2}$$

(K_2 hängt von der Temperatur, dem Säuretiter und der Phosphorigsäurekonzentration ab und ist ihr bei grossen H-Ionkonzentrationen proportional.) Die gesamte Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Jods ist der Voraussetzung nach gleich der Summe der beiden partiellen:

$$\frac{d(J)}{dt} = \frac{d(J)_1}{dt} + \frac{d(J)_2}{dt} = k_1 I(^1/_2 O) - k_2(J). \tag{3}$$

Wenn H_3PO_3 und KJ in solchem Überschuss anwesend sind, dass ihre Konzentration während eines Versuchs als praktisch konstant angesehen werden kann, so bleiben k und k_2 während eines Versuchs konstant, und die Differentialgleichung lässt sich integrieren.

Je nach den Versuchsbedingungen, die eingehalten wurden, hat das Integral eine verschiedene Gestalt.

a. Konstante Sauerstoffkonzentration.

Gemessen wurde die jeweilig insgesamt verbrauchte Sauerstoffmenge $[^1/_2 O]$ — woraus sich die Geschwindigkeit der ersten Reaktion $+\frac{d(J)_1}{dt}$ leicht berechnen lässt (usw.) — und die jeweilige Jodkonzentration (J). Die Lösung wurde dauernd mit Sauerstoff gesättigt gehalten, so dass die Grösse $(^1/_2 O)$ bei der Integration als konstant behandelt werden

kann. Ziehen wir den Faktor $k(^1/_2 O)$ zu der neuen Konstante k_1 zusammen, so lautet die Integralgleichung:

$$(J) = \frac{k_1 I}{k_2}\left[1 + \left(\frac{k_2}{k_1 I}(J)_0 - 1\right)e^{-k_2 t}\right]. \quad (4)$$

Hier bedeutet $(J)_0$ die Anfangskonzentration des Jods. In den meisten Versuchen war diese Konzentration gleich Null; die Gleichung nimmt dann die einfachere Gestalt an:

$$(J) = \frac{k_1 I}{k_2}\left[1 - e^{-k_2 t}\right]. \quad (5)$$

Beide Gleichungen geben für $t = \infty$ die uns speziell interessierende Beziehung:

$$(J)_\infty = \frac{k_1}{k_2} I. \quad (6)$$

Lassen wir in einer Versuchsserie $(^1/_2 O)$, (KJ), $(H^{\cdot})$ und $(^1/_2 H_3PO_3)$, d. i. k_1 und k_2, konstant und beachten zunächst nur den Einfluss der Lichtstärke I, so lässt sich das Resultat folgendermassen in Worten formulieren: Im „scheinbaren photochemischen Gleichgewicht", d. i. im [pseudo-[1]]stationären Zustand, entspricht jeder Lichtstärke eine ganz bestimmte Dauerkonzentration des Jods, unabhängig von der Vorgeschichte. Im Dunkeln ist sie Null und steigt proportional der Lichtstärke an, um beim Verdunkeln allmählich wieder Null zu werden. Der Proportionalitätsfaktor hängt von der Konzentration der übrigen an der Reaktion beteiligten Stoffe und der Temperatur ab.

Die Analogie mit den Gesetzen der wirklich umkehrbaren photochemischen Reaktionen[2]) ist, wie ersichtlich, sehr weitgehend. Auch der Einfluss einer Temperaturerhöhung hat denselben Sinn wie dort: zuungunsten der photochemischen Reaktion.

b. Variable Konzentration des Sauerstoffs.

Bei diesen Versuchen, die hauptsächlich zur Kontrolle der gemachten Annahmen angestellt wurden, wurde nur die Änderung der Jodkonzentration gemessen. Hierbei befand sich zu Anfang jedes Versuchs eine bestimmte Menge Sauerstoff im Reaktionsgemisch, seine Konzentration nahm also während der Reaktion dauernd ab. In Gegenwart von überschüssigem Jodwasserstoff erfolgt diese Abnahme als Vorgang erster Ordnung[3]). Es ist mithin:

$$(^1/_2 O)_t = (^1/_2 O)_0 e^{-k t t}.$$

---

[1]) Wegen des allmählichen, wenn auch langsamen Verbrauchs von H_3PO_3.

[2]) Vgl. z. B. R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 297; 53, 385 (1905).

[3]) Joh. Plotnikow, loc. cit.

Substituieren wir dies in Gleichung (3) und integrieren, so erhalten wir für die bei unsern Versuchen stets innegehaltene Bedingung $(J)_0 = 0$:

$$(J) = \frac{(^1/_2 O)_0 \, . \, kI}{kI - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-kIt}) \quad \text{und} \quad t_{(J)\,\text{max.}} = \frac{ln\,kI - ln\,k_2}{kI - k_2}. \quad (7)$$

III. Experimenteller Teil.

1. Beschreibung des Apparates.

Die Versuche mit zeitlich variabler Konzentration des Sauerstoffs wurden in dem von Plotnikow[1]) beschriebenen und von ihm „Lichtthermostat" benannten Apparat ausgeführt. Die Änderung der Jodkonzentration mit der Zeit ergab den ganzen Reaktionsverlauf, die Anfangskonzentration des Sauerstoffs wurde für sich bestimmt.

Für die Versuche mit konstanter Sauerstoffkonzentration musste am Apparat noch eine Vorrichtung angebracht werden, mittels derer durch die Versuchslösung dauernd eine abgeschlossene Menge Sauerstoff in Zirkulation gesetzt wurde. Durch Verbindung mit einer Gasbürette konnte dann der Fortschritt der Reaktion aus der Volumenabnahme des Sauerstoffs bestimmt werden.

Da ähnliche Aufgaben — Messung der Reaktionsgeschwindigkeit eines gelösten Gases durch Bestimmung der Volumenabnahme dieses Gases — häufig vorkommen können, und die bisher zu diesem Zweck vorgeschlagenen Vorrichtungen[2]) uns nicht allen Anforderungen zu genügen scheinen, so lassen wir hier die Beschreibung des Apparates folgen.

Der wesentliche Teil besteht in einer gläsernen ⊥-förmigen Zentifugalgaspumpe (vgl. Fig. 1), welche bei ihrer raschen Rotation durch ein oberhalb des Flüssigkeitsniveaus befindliches Loch das Gas ansaugt und aus dem Querrohr in feinen Blasen in die Flüssigkeit des Reaktionsgefässes (*A*) austreten lässt.

Um das Mitrotieren der Flüssigkeit und damit die Bildung von Wirbeln und Flüssigkeitstrichtern zu verhindern, wurde ein radiales Hindernis angebracht. Dieses bestand aus dem flachen Glasrohr *B*, das in dem obern und untern Verschlusskork eingelassen war. Diese Vorrichtung erfüllte ihren Zweck ausgezeichnet, denn die Oberfläche der Flüssigkeit war jetzt vollständig ruhig, und die Sauerstoffbläschen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 214 (1907). Der Apparat mit Zubehör wird von der Firma F. Köhler, Leipzig geliefert.

[2]) C. Ernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1902). — O. Mumm, daselbst **59**, 495, 498 (1907).

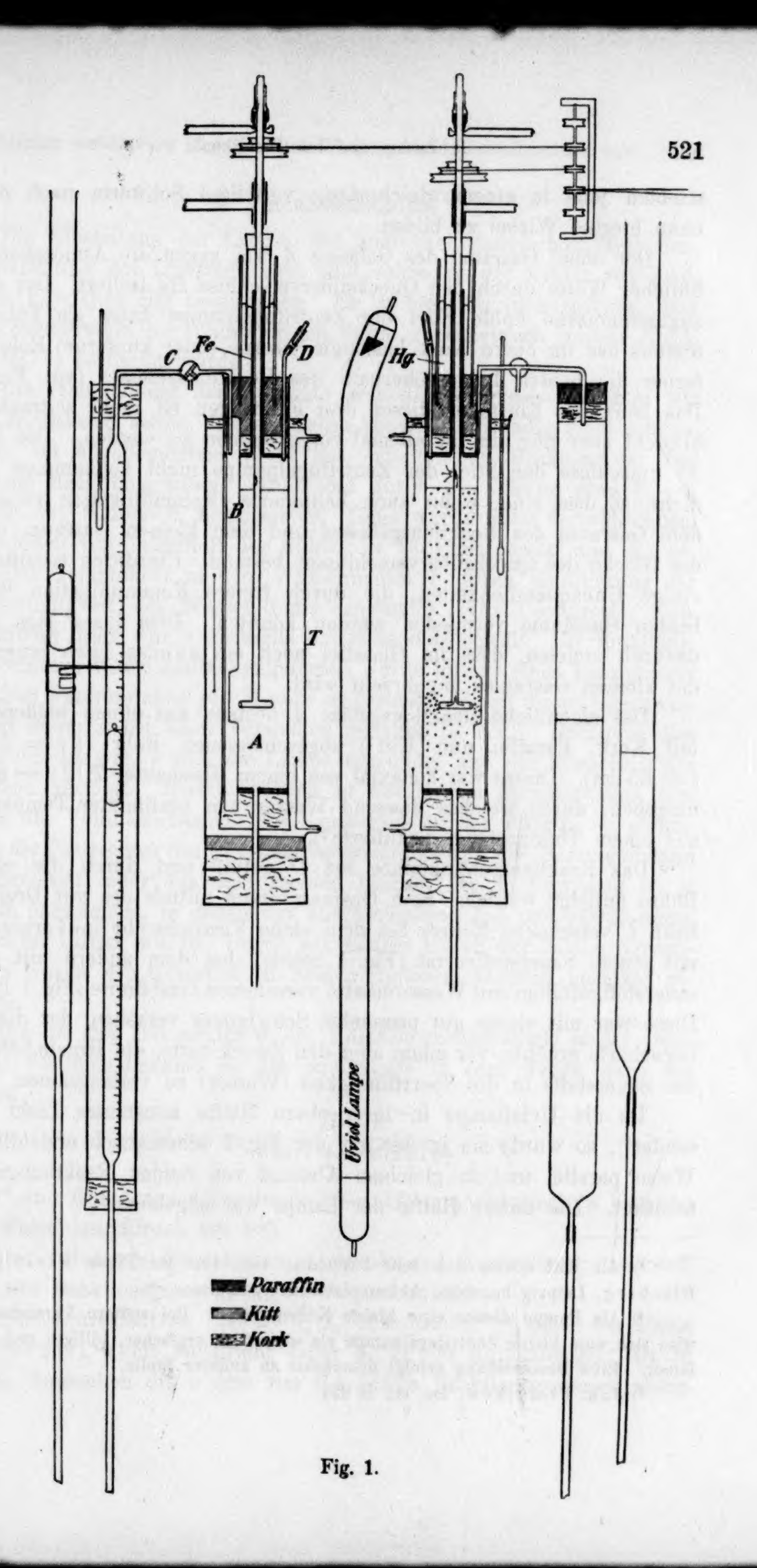


Fig. 1.

strebten jetzt in einem gleichmässig verteilten Schwarm nach oben, ohne hierbei Wirbel zu bilden.

Der obere Gasraum des Gefässes *A* war gegen die Atmosphäre in üblicher Weise durch den Quecksilberverschluss *Hg* isoliert. Der oben zugeschmolzene hohle Stiel der Zentrifugalpumpe hatte als Führung erstens das im obern Kork befestigte eiserne (oder kupferne) Rohr *Fe*, ferner die beiden Lager oberhalb des Reaktionsgefässes (vgl. Fig. 1). Das konaxiale Einstellen dieser drei Führungen ist recht zeitraubend, braucht aber nur ein für allemal vorgenommen zu werden. Das Rohr *Fe* umschloss den Stiel der Zentrifugalpumpe nicht vollkommen luftdicht, so dass eine, wenn auch behinderte, Kommunikation zwischen dem Gasraum des Reaktionsgefässes und dem kleinen Gasraum unter der Glocke des Quecksilberverschlusses bestand. Hierdurch resultierten einige Unbequemlichkeiten, die durch freiere Kommunikation dieser beiden Gasräume vermieden werden könnten. Dies liesse sich z. B. dadurch erzielen, dass im Glasstiel noch ein zweites Loch innerhalb des kleinen Gasraums angebracht wird.

Das eigentliche Reaktionsgefäss *A* bestand aus einem beiderseitig mit Kork, Paraffin und Kitt[1]) abgeschlossenen Rohr ($2r = 5$ cm; $l = 35$ cm). Dieses war konaxial von einem Glasmantel *T* ($2r = 8$ cm) umgeben, durch welches dauernd Wasser von bestimmter Temperatur aus einem Thermostaten zirkulierte[2]).

Das Reaktionsrohr konnte bei *D* gefüllt und durch die untere Röhre entlehrt werden. Sein Gasraum stand mittels des mit Dreiweghahn *C* versehenen Rohres bei dem einen Versuchsrohr in Verbindung mit einem Sauerstoffvorrat (Fig. 1 rechts), bei dem andern mit einer sauerstoffgefüllten mit Wassermantel versehenen Gasbürette (Fig. 1 links). Diese war mit einem gut passenden Schwimmer versehen, der die Ableseschärfe erhöhte, vor allem aber den Zweck hatte, die Hineindiffusion des Sauerstoffs in die Sperrflüssigkeit (Wasser) zu verlangsamen.

Da die Uviollampe in ihrer obern Hälfte konstantes Licht aussendet[3]), so wurde sie in der aus der Fig. 1 schematisch ersichtlichen Weise parallel und in gleichem Abstand von beiden Reaktionsrohren montiert. Die untere Hälfte der Lampe war abgeblendet.

---

[1]) Als Kitt erwies sich sehr brauchbar eine von der Firma **Kleinig** und **Blasberg**, Leipzig bezogene Akkumulatorenvergussmasse.

[2]) Als Pumpe diente eine kleine Kolbenpumpe. Bei spätern Versuchen erwies sich eine kleine Zentrifugalpumpe als wesentlich einfacher, billiger und wirksamer. Eine Beschreibung erfolgt demnächst an anderer Stelle.

[3]) **Joh. Plotnikow**, loc. cit. S. 224.

2. Versuchsmethode.

Die Einstellung der Lampe, die analytisch-chemischen Methoden, die Bereitung der Lösungen usw. sind schon in der Arbeit von Joh. Plotnikow (loc. cit.) beschrieben. Es ist hier nur hinzuzufügen, dass die Konzentration der phosphorigen Säure gravimetrisch mittels $HgCl_2$ (als $HgCl$) bestimmt wurde.

Die Handhabung der Apparate war die folgende: Nachdem wir uns vergewissert hatten, dass der ganze Apparat vollständig dicht schloss, wurde bei abgeblendetem Licht das erforderliche Reaktionsrohr mit 400 ccm Reaktionsgemisch gefüllt und durch die Lösung etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang Sauerstoff durchgeleitet. Dann wurde unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff der Rührer in Tätigkeit gesetzt und die gewünschte Temperatur in dem Wassermantel T durch Regulierung der Geschwindigkeit des Wasserstroms eingestellt. Die Gasbürette, resp. das andere Rohr wurde ebenfalls mit Sauerstoff gefüllt. Die Rotationsgeschwindigkeit der Zentrifugalpumpen wurde mittels eines Tachometers auf 1500 Umdrehungen pro Minute eingestellt und auf dieser Geschwindigkeit dauernd bei allen Versuchen gehalten (s. w. u.). Nachdem alles so vorbereitet war, wurde die Lampe entzündet und der Fortschritt der Reaktion verfolgt. Hierzu wurden in bestimmten Zeitintervallen entweder die Volumenabnahme des Sauerstoffs in der Bürette — gleichzeitig die Temperatur des Bürettenwassermantels und der Barometerstand — abgelesen, oder aus dem rechten Gefäss (Fig. 1) Portionen zu je 10 ccm entnommen, in denen das ausgeschiedene Jod mit 0·0025-norm. Thiosulfat titriert wurde. Durch sukzessives Heben der beiden Niveauröhren wurde der Gasdruck in beiden Gefässen dauernd konstant gehalten.

Die bei der Temperatur ϑ des Bürettenwassermantels direkt abgelesene Volumenabnahme v_ϑ des Sauerstoffs in ccm wurde nach der Formel:

$$v_0 = v_\vartheta \frac{H-h}{760(1+0{\cdot}003\,67\vartheta)}$$

auf 0° und den Atmosphärendruck $H = 760$ mm reduziert (h bedeutet den Wasserdampfdruck bei ϑ^0).

Das reduzierte Gasvolumen v_0 wurde auf Äquivalente Sauerstoff pro Liter Reaktionsgemenge [$^1/_2 O$] umgerechnet:

Ein Äquivalent $= {}^1/_2 O = {}^1/_4 O_2$ entspricht $^{22400}/_4$ ccm des Gases (0°, 760 mm), 1 ccm entspricht daher 4 : 22400 Äquivalenten. Da in unsern Versuchen die v ccm von 0·4 Litern Reaktionsgemenge absor-

biert wurden, so wären die von einem Liter absorbierten Äquivalente, die dem reduzierten Volumen v_0 entsprechen:

$$[{}^1/_2 O] = {}^4/_{22400 \cdot 0 \cdot 4}\, v_0 = v_0 : 2240.$$

Die durch Titration ermittelte Konzentration des Jods wurde ebenfalls auf Äquivalente Jod pro Liter (J) umgerechnet.

Ausser den soeben besprochenen Bezeichnungen H, v_ϑ, $[{}^1/_2 O]$, ϑ, (J) werden in den Tabellen noch folgende benutzt:

t^m = Zeit in Minuten seit Beginn des Versuchs.

T_0 = Temperatur im Reaktionsgefäss.

$k_1 I = k I({}^1/_2 O)$ [vgl. S. 519] = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Sauerstoff und Jodwasserstoff bei der Lichtstärke I und der Sättigungskonzentration des Sauerstoffs. Die Konstante wurde aus je zwei aufeinanderfolgenden Messungen ermittelt, und zwar sowohl aus der pro Liter verbrauchten Sauerstoffmenge, wie aus der Zunahme der Jodkonzentration. Da in unserer ersten Versuchsserie die Konzentration des Sauerstoffs vollständig, die des Jodwasserstoffs nahezu konstant während eines Versuchs blieb, so erfolgen beide Änderungen linear mit der Zeit. Da ferner einem Äquivalent verbrauchten Sauerstoffs ein Äquivalent ausgeschiedenes Jod entspricht, so lauten die zur Berechnung benutzten Formeln:

$$k_1 I = \frac{[{}^1/_2 O]_1 - [{}^1/_2 O]_2}{t_2 - t_1} = \frac{(J)_2 - (J)_1}{t_2 - t_1}.$$

k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante des Jodverbrauchs durch Phosphorigsäure von der jeweilig angewandten Konzentration. Da dieser Verbrauch bei grosser, mithin praktisch konstanter Phosphorigsäurekonzentration nach der ersten Ordnung erfolgt, so berechnet sich die Konstante nach der Formel:

$$k_2 = \frac{\ln (J)_1 - \ln (J)_2}{t_2 - t_1} = \frac{\log (J)_1 - \log (J)_2}{0{\cdot}4343 (t_2 - t_1)}.$$

I, die Lichtstärke ist charakterisiert durch den Lampenabstand (L. A.), gemessen von der Oberfläche der Lampe bis zur Achse des Reaktionsgefässes, sowie durch die Anzahl der Schichten Pauspapier (P. Sch.), mit denen das Reaktionsgefäss umgeben wurde.

U, die Umdrehungszahl der Zentrifugalpumpe pro Minute wurde in allen Versuchen auf 1500 gehalten aus Gründen, die weiter unten näher auseinandergesetzt werden.

3. Einstellung des Apparates.

a. Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit der Pumpe.

Eine einfache Überlegung lehrt, dass ein Optimum der Rotationsgeschwindigkeit existieren muss. Bei langsamer Rotation der Pumpe strömt relativ wenig Sauerstoff in verhältnismässig grossen Blasen durch die Flüssigkeit, die Sättigungsgeschwindigkeit ist relativ klein, und bei intensivem Licht und hoher Jodwasserstoffkonzentration kann der Verbrauch des Sauerstoffs so rasch sein, dass dessen Konzentration merklich kleiner als die Sättigungskonzentration ist. Bei sehr grosser Rotationsgeschwindigkeit dagegen sind die Sauerstoffbläschen ausserordentlich klein und zahlreich, die dauernde Sättigung mit Sauerstoff ist daher sehr vollkommen, aber die wirksame Lichtstärke ist viel kleiner geworden. Die in einem dichten Schwarm aufsteigenden Bläschen trüben nämlich die Flüssigkeit, und da das Reaktionsgemenge für die aktinischen Strahlen äusserst durchlässig ist[1]), so bekommen die tiefern Schichten jetzt weniger Licht, d. h. die mittlere wirksame Lichtstärke hat abgenommen.

Die folgenden Versuche, bei denen der Fortschritt der Reaktion durch Titration des ausgeschiedenen Jods verfolgt wurde, bestätigen diese Überlegungen.

Tabelle 1.

$(KJ) = 0{,}10$ $(HCl) = 0{,}40$ $T = 30°$ $H = 755$ L. A. = 10 cm.

$U = 1400$ pro Min.

t^m	$(J)\,10^3$	$k_1 I$
0	0	—
35	0·42	0·012
60	0·75	0·013
120	1·50	0·013
155	1·87	0·010
		Mittel 0·012 . 10⁻³

$U = 1800$ pro Min.

t^m	$(J)\,10^3$	$k_1 I$
0	0	—
60	0·80	0·013
120	1·50	0·012
180	2·37	0·015
		Mittel 0·013 . 10^{-3}

$U = 2100$ pro Min.

t^m	$(J)\,10^3$	$k_1 I$
0	0	—
60	0·62	0·010
120	1·25	0·010
180	1·75	0·008
		Mittel 0·009 . 10^{-3}

Wie aus den Versuchen hervorgeht, liegt zwischen $U = 1400$ und $U = 1800$ pro Minute ein Maximum. Das Maximum ist flach, d. h. innerhalb dieses Gebiets haben Änderungen in der Rotationsgeschwindigkeit nur einen kleinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei allen spätern Versuchen wurde die Rotationsgeschwindigkeit (kontrolliert mittels eines Tachometers) stets auf $U = 1500$ pro Minute gehalten. Die Schwankungen betrugen nicht mehr als ± 50, konnten also gegenüber der übrigen Fehlerquellen (vor allem Inkonstanz der Lichtquelle) unberücksichtigt bleiben.

[1]) Joh. Plotnikow, loc. cit.

b. Vergleich der Reaktionsgefässe.

Die Messung der Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs und der Jodausscheidung musste in zwei getrennten Gefässen erfolgen, da die erste ein unveränderliches Flüssigkeitsvolumen voraussetzt und mithin ein Abzapfen von Proben zur Analyse nicht gestattet. Die beiden Reaktionsrohre (vgl. Fig. 1) waren zwar in ihren Dimensionen möglichst gleich gehalten, auch war ihr Lampenabstand möglichst gleich, jedoch waren kleine Verschiedenheiten in den Durchmessern (wodurch die lichtsammelnden Eigenschaften verändert werden), im Lampenabstand, in der verschiedenen Lichtstärke der Lampe in verschiedenen Richtungen usw. nicht auszuschliessen. Es war daher zur Sicherheit nötig, beide Apparate aufeinander zu beziehen. Das wurde in der Weise gemacht, dass in beiden Reaktionsrohren gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff von Sättigungskonzentration und ein und derselben Jodwasserstofflösung im Licht gemessen wurde. In dem einen Rohr (Fig. 1 links) wurde der Fortschritt der Reaktion durch die Volumenabnahme des Sauerstoffs, in dem andern (Fig. 1 rechts) durch das ausgeschiedene Jod bestimmt, wobei nur für konstante Sättigung an Sauerstoff gesorgt wurde.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate derartiger Versuche:

Tabelle 2.

$(KJ) = 0.100$ $T = 30^{\circ}$ $H = 753$

$(HCl) = 0.200$ $\vartheta = 17.5^{\circ}$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^8$	$k_1 I_{links}$
0	0·0	0·0	
30	0·2	0·083	0·00277
90	0·7	0·291	0·00347
150	1·2	0·50	0·00348
210	1·5	0·62	0·00200
270	2·0	0·83	0·00350
330	2·4	1·00	0·00283
390	2·8	1·16	0·00267
		Mittel	0·00297 . 10⁻³

t^m	$(J)\cdot 10^8$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	
60	0·213	0·00355
240	0·86	0·00359
360	1·29	0·00358
420	1·50	0·00350
	Mittel	0·00356 . 10⁻³

Tabelle 3.

$(KJ) = 0.100$ $T = 30^{\circ}$ $H = 745$

$(HCl) = 0.500$ $\vartheta = 19^{\circ}$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^8$	$k_1 I_{links}$
0	0·0	0·0	
90	1·8	0·73	0·0081
150	3·5	1·42	0·0115
270	6·5	2·63	0·0101
390	8·7	3·52	0·0074
480	11·0	4·45	0·0103
		Mittel	0·0095 . 10⁻³

t^m	$(J)\cdot 10^8$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	
60	0·40	0·0067
150	1·15	0·0083
240	1·90	0·0083
370	2·95	0·0081
480	3·97	0·0093
	Mittel	0·0082 . 10⁻³

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$	t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$

Tabelle 4.

$(KJ) = 0{\cdot}100$ $T = 30^\circ$ $H = 745$

$(HCl) = 0{\cdot}500$ $\vartheta = 19^\circ$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$	t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	0·0		0	0·0	
60	1·5	0·61	0·0102	60	0·60	0·0100
120	3·0	1·22	0·0102	150	1·50	0·0100
180	4·5	1·82	0·0102	240	2·52	0·0113
240	6·0	2·43	0·0102	360	3·82	0·0108
300	7·5	3·04	0·0102	450	4·77	0·0106
360	9·0	3·65	0·0102	540	5·80	0·0114

Mittel 0·0102 . 10−3 Mittel 0·0107 . 10−3

Tabelle 5.

$(KJ) = 0{\cdot}200$ $T = 19^\circ$ $H = 759$

$(HCl) = 1{\cdot}00$ $\vartheta = 18{\cdot}3^\circ$ L. A. = 18 cm

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$	t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	0·0		0	0·02	
60	0·8	0·33	0·00550	60	0·37	0·00583
120	1·4	0·58	0·00416	120	0·70	0·00550
240	3·0	1·24	0·00550	240	1·32	0·00517
300	3·6	1·49	0·00416	300	1·62	0·00500
360	4·6	1·91	0·00700	360	2·00	0·00633
420	5·4	2·24	0·00550	420	2·35	0·00583
545	7·3	3·03	0·00632	545	3·12	0·00616

Mittel 0·00545 . 10−3 Mittel 0·00569 . 10−3

Tabelle 6.

$(KJ) = 0{\cdot}200$ $T = 19^\circ$ $H = 761$

$(HCl) = 1{\cdot}00$ $\vartheta = 18{\cdot}3^\circ$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$	t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	0·0		0	0·0	
80	3·0	1·24	0·0155	90	1·65	0·0183
140	5·3	2·20	0·0160	160	2·45	0·0114
200	7·3	3·03	0·0138	210	3·02	0·0114
240	8·8	3·65	0·0156	270	3·72	0·0117
				330	4·57	0·0142

Mittel 0·0152 . 10−3 Mittel 0·0134 . 10−3

Tabelle 7.

$(KJ) = 0{\cdot}100$ $T = 20^\circ$ $H = 750$

$(HCl) = 0{\cdot}500$ $\vartheta = 18{\cdot}5^\circ$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$	t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	0·0		0	0·0	
60	1·2	0·49	0·00817	120	1·17	0·00975
120	2·2	0·90	0·00683	210	1·75	0·00644
240	3·7	1·52	0·00517	330	2·30	0·00458
300	4·6	1·88	0·00600	390	2·62	0·00533
360	5·5	2·25	0·00617	450	2·92	0·00500
420	6·5	2·66	0·00683			
480	7·1	2·91	0·00417			

Mittel 0·00619 . 10−3 Mittel 0·00622 . 10−

Tabelle 8.

$(KJ) = 0·100$ $T = 25°$ $H = 750$
$(HCl) = 0·500$ $\vartheta = 20°$ L. A. = 8 cm

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^3$	$k_1 I_{links}$
0	0·0	0·0	
60	1·0	0·41	0·00683
120	2·0	0·82	0·00683
180	3·2	1·31	0·00817
300	5·2	2·13	0·00683
360	6·2	2·54	0·00683
480	8·8	3·61	0·00892
		Mittel	0·00740 . 10⁻³

t^m	$(J).10^3$	$k_1 I_{rechts}$
0	0·0	
60	0·55	0·00917
130	1·05	0·00714
240	1·75	0·00636
360	2·50	0·00625
450	3·07	0·00633
	Mittel	0·00705 . 10^{-3}

Aus der Tabelle 9, welche eine Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse enthält, geht hervor, dass die beiden Reaktionsgefässe praktisch gleiche optische Eigenschaften haben. Die Tabelle zeigt aber auch, dass die zufälligen Fehler recht bedeutende Beträge erreichen können, so dass bei den definitiven Versuchen eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen nur innerhalb etwa $\pm 5\%$ erwartet werden darf.

Tabelle 9.

Tabelle	$k_1 I_{rechts} . 10^3$	$k_1 I_{links} . 10^3$	$I_{rechts} : I_{links}$
2	0·00356	0·00296	1·20
3	0·00820	0·00950	0·86
4	0·0107	0·0102	1·05
5	0·00569	0·00545	1·04
6	0·0134	0·0152	0·88
7	0·00622	0·00619	1·00
8	0·00705	0·00740	0·95
			Mittel 1·00

4. Versuche mit konstanter Sauerstoffkonzentration.

Der allgemeine Plan dieser Versuche ist bereits in der theoretischen Einleitung besprochen. Es wurden einerseits die Geschwindigkeiten der Reaktionen $O_2 + H_3PO_3$, $O_2 + HJ$ und $J_2 + H_3PO_3$ im Licht, resp. im Dunkeln für sich bestimmt. Hieraus lässt sich die zeitliche Änderung der Jodkonzentration in einem belichteten Gemenge von $O_2 + H_3PO_3 + HJ$ berechnen und mit den in den entsprechenden „gleichzeitigen Reaktionen" gefundenen Zahlen vergleichen. Die Versuchsbedingungen (Konzentrationen, Lichtstärke, Temperatur) wurden in den Einzelreaktionen denen in den „gleichzeitigen" gleich gewählt, nur in einigen Fällen musste bei der Berechnung eine kleine Extrapolation vorgenommen werden.

a. Die Einzelreaktion: $O_2 + H_3PO_3$.

In das linke Rohr (Fig. 1) wurden die später benutzten Lösungen mit Ausschluss von KJ, resp. J_2 gebracht. Nachdem die Zentrifugalpumpe in Tätigkeit gesetzt war, trat eine rasche Abnahme des Sauerstoffvolumens ein, die der Sättigung der Lösung mit diesem Gase entspricht. Danach blieb aber das Sauerstoffvolumen stundenlang konstant zum Zeichen dafür, dass die Reaktion zwischen Phosphorigsäure und Sauerstoff ohne Gegenwart von Katalysatoren ausserordentlich langsam ist. Die Versuche wurden sowohl im Lichte, wie im Dunkeln angestellt.

b. Die Einzelreaktion: $J_2 + H_3PO_3$.

Die Versuche wurden in dem von Plotnikow beschriebenen Apparate[1]) ausgeführt. Um bei den im Licht angestellten Versuchen keine Störungen durch gelösten Sauerstoff zu haben, wurde das Gemenge von HCl, KJ und H_3PO_3 zunächst einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, wodurch der etwa vorhandene Sauerstoff in der Reaktion mit Jodwasserstoff verschwindet. Darauf wurde die Lösung auf die Versuchstemperatur gebracht, ein Teil der Lösung in einem Mörser mit dem angenähert abgewogenen Jod verrieben und durch Glaswolle zu dem Rest der Lösung gegossen. Nach Umschütteln wurde die Lösung in die Reaktionsrohre gegossen, in deren Mantel bereits das Thermostatenwasser zirkulierte, und mit den Schwimmern versehen. Diese beiden Vorsichtsmassregeln: Belichten vor dem Zusatz von Jod und Filtrieren, erwiesen sich als notwendig, da andernfalls die aus den ersten Stadien berechneten Konstanten viel zu klein, unter Umständen sogar negativ ausfallen können.

Tabellen 10 und 11 (Einfluss des Lichtes).

Dunkel			Belichtet. L. A. = 13 cm		
t^m	$(J).10^3$	$0.4343\,k_2$	t^m	$(J).10^3$	$0.4343\,k_2$
$(H_3PO_3) = 0.530$.	$(KJ) = 0.400$.		$(HCl) = 0.400$.	$T = 30.0°$.	
0	5·12		0	4·81	
		0·00632			0·00641
15	4·12		15	3·84	
		0·00641			0·00668
30	3·30		30	3·06	
		0·00686			0·00695
45	2·60		45	2·41	
		0·00722			0·00677
75	1·58		75	1·51	
		0·00668			0·00693
135	0·629		135	0·579	
	Mittel	**0·00670**		Mittel	**0·00675**

[1]) Joh. Plotnikow, loc. cit.

Tabellen 12 und 13 (Einfluss des Lichtes).

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

Dunkel

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	7·03	
15	6·29	0·00321
45	5·01	0·00329
90	3·59	0·00323
210	1·53	0·00309
	Mittel	**0·00320**

Belichtet. L. A. = 13 cm

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	6·95	
15	6·22	0·00322
45	5·01	0·00312
90	3·56	0·00331
210	1·47	0·00320
	Mittel	**0·00321**

Tabellen 14 und 15 (Einfluss der Konzentration).

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	9·62	
15	7·73	0·00632
30	6·19	0·00642
45	4·91	0·00675
75	3·02	0·00703
135	1·23	0·00650
	Mittel	**0·00660**

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	7·35	
15	6·57	0·00327
45	5·29	0·00314
75	4·24	0·00321
105	3·36	0·00333
225	1·31	0·00341
	Mittel	**0·00327**

Tabellen 16 und 17 (Einfluss der Temperatur).

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	6·43	
15	5·14	0·00649
30	4·07	0·00678
60	2·57	0·00665
90	1·61	0·00676
150	0·655	0·00651
	Mittel	**0·00664**

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 25{\cdot}0^\circ$

t^m	$(J).10^3$	$0{\cdot}4343\ k_2$
0	6·32	
20	5·30	0·00381
50	4·05	0·00391
80	3·10	0·00387
130	1·97	0·00392
190	1·16	0·00384
	Mittel	**0·00387**

Aus den Tabellen 16 und 17 berechnet sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu 2·94 in vorzüglicher Übereinstimmung mit Federlin[1]), der den Wert 2·93 fand. Die Tabellen 10—13 zeigen, dass eine Belichtung keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Wir können daher aus allen Versuchen mit gleicher Temperatur und Konzentration Mittelwerte ziehen, wie das in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Tabelle 18.

(H_3PO_3)	(KJ)	(HCl)	T	$0{\cdot}4343\ k_2$	k_2
0·265	0·250	0·400	30·0°	0·00323	**0·00743**
0·530	0·100	0·400	30·0	0·00667	**0·0153**
0·530	0·100	0·400	25·0	0·00387	**0·00892**

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 565 (1902).

c. Die Einzelreaktion: $O_2 + HJ$ bei konstanter O_2-Konzentration.

Um möglichst die gleichen $H^{\cdot}$-Ionkonzentrationen wie in den kombinierten Versuchen zu haben, musste wegen der nicht genügend bekannten Dissociation der Phosphorigsäure in Lösungen gearbeitet werden, die ebensoviel HCl und H_3PO_3 enthielten, wie bei den kombinierten Versuchen. Infolge der Anwesenheit der Phosphorigsäure, welche mit dem sich abscheidenden Jod reagiert, ist es nicht möglich, die Geschwindigkeit durch Titration des Jods zu bestimmen. Es musste vielmehr der Fortschritt der Reaktion durch Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs gemessen werden. Die Technik dieser Versuche ist bereits S. 523 besprochen worden.

Tabellen 19 und 20.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^{\circ}$. $\vartheta = 22^{\circ}$.
$H = 750$ L. A. = 13 cm.

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
30	2·0	0·80	26·7
60	4·0	1·60	26·7
90	5·6	2·24	21·3
210	11·3	4·52	19·0
270	13·9	5·56	17·3
330	16·6	6·64	18·0
400	21·0	8·40	25·2
420	21·8	8·72	16·0
455	23·8	9·52	22·9
480	24·8	9·92	16·0
			20·9

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
30	1·4	0·56	18·7
60	4·0	1·60	34·7
90	5·4	2·16	18·7
120	7·3	2·92	25·3
150	8·6	3·44	17·3
210	11·0	4·40	16·0
270	14·8	5·92	25·3
300	15·8	6·32	13·3
330	17·3	6·92	20·0
			21·0

Mittel **20·9.10⁻⁶**.

Tabellen 21 und 22.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^{\circ}$. $\vartheta = 22^{\circ}$.
$H = 754$. L. A. = 13 cm.

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
10	0·3	0·12	12·0
40	0·9	0·36	8·0
100	1·9	0·76	6·7
160	3·4	1·36	10·0
250	5·2	2·08	8·0
340	7·3	2·92	9·3
			9·0

t^m	v_ϑ	$[{}^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
30	0·8	0·32	10·7
60	1·4	0·56	8·0
120	2·4	0·96	6·7
180	3·9	1·57	10·2
270	5·7	2·28	7·9
360	7·8	3·12	9·3
			8·8

Mittel **8·9.10⁻⁶**.

Tabellen 23 und 24.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $T = 30{\cdot}0^\circ$. $\vartheta = 21{\cdot}6^\circ$.
$H = 754$. L. A. = 10 cm. P. Sch. = 2.

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
60	2·8	1·12	18·7
120	4·7	1·88	12·7
180	8·1	3·24	22·7
240	10·3	4·12	14·7
300	11·9	4·76	10·7
360	14·2	5·68	15·3
420	17·0	6·80	18·7
			16·2

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
30	1·0	0·40	13·3
60	2·6	1·04	21·3
105	4·3	1·72	15·1
165	6·1	2·44	12·0
195	7·3	2·92	16·0
225	8·5	3·40	16·0
270	11·1	4·44	23·1
300	12·2	4·88	14·7
			16·4

Mittel **16·3.10⁻⁶**.

Tabelle 25.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$.
$HCl) = 0{\cdot}400$. $\vartheta = 21{\cdot}6^\circ$. $T = 30^\circ$.
$H = 755$. L. A. = 10 cm.

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
30	1·9	0·76	25·3
90	5·5	2·20	24·0
150	10·0	4·00	30·0
210	13·7	5·48	24·7
270	17·7	7·08	26·7
330	21·5	8·60	25·3
390	26·2	10·48	31·3

Mittel **26·8.10⁻⁶**

Tabelle 26.

$(H_3PO_3 = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$.
$(HCl) = 0{\cdot}400$. $\vartheta = 22{\cdot}5^\circ$. $T = 25^\circ$.
$H = 753$. L. A. = 13 cm.

t^m	v_ϑ	$[^1/_2 O].10^3$	$k_1 I.10^6$
0	0	0	
60	1·8	0·73	12·2
120	3·2	1·30	9·5
180	4·5	1·82	8·7
240	5·8	2·35	8·8
300	7·0	2·83	8·0
360	8·2	3·32	8·2
420	9·5	3·85	8·8
480	11·8	4·37	8·7

Mittel **8·8.10⁻⁶**

Ein Vergleich der Versuche 20—21 mit 26 zeigt, dass die Lichtstärke recht genau umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung ist. Aus 24, 25 und 26 folgt, dass zwei Pauspapierschichten das auffallende Licht auf 0·608 schwächen. Endlich zeigt ein Vergleich von 22—23 mit 27, dass der Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktion ausserordentlich klein ist. Alle diese Resultate stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den frühern Befunden Plotnikows[1]).

d. Die gleichzeitige Reaktion $O_2 + HJ + H_3PO_3$.

Es wurde im rechten Gefäss (Fig. 1) der Fortschritt der Reaktion durch Titration des jeweilig vorhandenen Jods ermittelt.

[1]) Joh. Plotnikow, loc. cit.

Tabelle 27. / Tabelle 28.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$. $(HCl) = 0{\cdot}400$. $H = 753$. $T = 30^{\circ}$.
L. A. = 13 cm.
$k_1 I = 8{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ (Tabelle 21—22). $k_2 = 0{\cdot}0153$ (Tabelle 18).

Tabelle 27. $(J)_0 = 0$ (Fig. 2, Kurven 1, 2, 3).

	t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
1	0	0	0	0
	30	0·20	0·18	— 0·02
	60	0·37	0·35	— 0·02
	90	0·45	0·44	— 0·01
	120	0·52	0·49	— 0·03
	240	0·60	0·57	— 0·03
	Lampe abgeblendet.			
2	300	0·37		
	360	0·20		
	480	0·02		
	Wieder belichtet.			
3	540	0·36		
	600	0·54		
	720	0·60		

Tabelle 28. $(J)_0 = 7{\cdot}80 \,.\, 10^{-3}$ (Fig. 2, Kurve 4).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	7·80	7·80	—
30	4·25	5·12	+ 0·87
60	3·13	3·42	+ 0·29
90	2·38	2·36	+ 0·02
120	1·75	1·68	+ 0·07
150	1·38	1·26	— 0·12
180	1·13	1·08	— 0·05
240	0·90	0·78	— 0·12
300	0·75	0·66	— 0·09
360	0·68	0·61	— 0·07
480	0·60	0·59	— 0·01
∞	0·60	0·58	— 0·02

Tabelle 29 (Fig. 2, Kurve 5).

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}100$.
$(HCl) = 0{\cdot}400$. $H = 750$. $T = 30^{\circ}$.
L. A. = 8·5 cm.
$k_1 I = 13{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ [aus Tab. 21—22 ber.*)].
$k_2 = 0{\cdot}0153$ (Tab. 18).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	0	0	0
30	0·30	0·33	+ 0·03
60	0·50	0·53	+ 0·03
120	0·70	0·75	+ 0·05
180	0·80	0·83	+ 0·03
300	0·92	0·88	— 0·04
∞	0·92	0·89	— 0·03

*) Berechnet unter der Voraussetzung, dass die Lichtstärke umgekehrt proportional der ersten Potenz des Lampenabstandes ist. Vgl. S. 532.

Tabelle 30.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}250$.
$(HCl) = 0{\cdot}400$. $H = 755$. $T = 30^{\circ}$.
L. A. = 13 cm.
$k_1 I = 20{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ (Tab. 19—20).
$k_2 = 0{\cdot}00743$ (Tab. 18).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	0	0	0
15	0·30	0·30	0·00
30	0·57	0·56	— 0·01
45	0·85	0·80	— 0·05
60	1·10	1·02	— 0·08
75	1·27	1·21	— 0·06
90	1·45	1·38	— 0·07
120	1·70	1·66	— 0·04
150	1·90	1·90	0·00
180	2·10	2·08	— 0·02
300	2·75	2·82	+ 0·07
∞	2·75	2·82	+ 0·07

Tabelle 31.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}25$.
$(HCl) = 0{\cdot}400$. $H = 755$. $T = 30^{\circ}$.
L. A. = 13 cm. Pap. Schicht = 2.
$k_1 I = 0{\cdot}0127 \,.\, 10^{-3}$ (aus Tab. 19, 20 ber.).
$k_2 = 0{\cdot}00743$ (aus Tab. 18).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	0	0	0
60	0·60	0·62	+ 0·02
120	1·05	1·01	— 0·04
180	1·30	1·26	— 0·04
300	1·60	1·53	+ 0·03
420	1·75	1·63	— 0·12
∞	1·75	1·71	— 0·04

Tabelle 32.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}265$. $(KJ) = 0{\cdot}25$.
$(HCl) = 0{\cdot}400$. $H = 755$. $T = 30^{\circ}$.
L. A. = 10 cm. Pap. Schicht = 2.
$k_1 I = 0{\cdot}0163 \,.\, 10^{-3}$ (Tab. 23, 24).
$k_2 = 0{\cdot}00743$ (Tab. 18).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	0	0	0
15	0·25	0·23	— 0·02
60	0·88	0·79	— 0·09
105	1·27	1·19	— 0·08
120	1·35	1·29	— 0·06
180	1·54	1·62	+ 0·08
420	2·01	2·10	+ 0·18
∞	2·01	2·19	+ 0·18

Tabelle 33.

$(H_3PO_3) = 0{\cdot}530$. $(KJ) = 0{\cdot}10$. $(HCl) = 0{\cdot}40$. $H = 753$.
$\vartheta = 22{\cdot}5^{\circ}$. $T = 25^{\circ}$. L. A. = 13 cm.
$k_1 I = 0{\cdot}0088 . 10^{-3}$ (Tab. 26). $k_2 = 0{\cdot}0089$ (aus Tab. 18 ber.).

t^m	$(J) . 10^3$	$(J) . 10^3$ ber.	Diff.
0	0	0	0
30	0·25	0·23	— 0·02
60	0·45	0·41	— 0·04
120	0·65	0·65	0·00
180	0·80	0·79	— 0·01
240	0·90	0·87	— 0·02
360	1·02	0·95	— 0·07
∞	1·02	0·99	— 0·03

e. Diskussion der Versuche mit konstanter Sauerstoffkonzentration.

In der Tabelle 34 sind die Resultate der Versuche übersichtlich zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Werten für die stationäre „Gleichgewichtskonzentration" des Jods liegt innerhalb der Versuchsfehler. Ebenso gut ist die Übereinstimmung im zeitlichen Verlauf. Die Unterschiede erklären sich aus der keineswegs vollkommen konstanten Lichtstärke der Uviollampe, was um so mehr ins Gewicht fällt, als einzelne zusammengehörige Versuche zeitlich recht weit auseinander liegen.

Tabelle 34.

Nr.	(HCl)	(KJ)	(H_3PO_3)	T	I	$k_1 I . 10^6$	$k_2 . 10^3$	$(J)_\infty . 10^3$	
								gef.	ber.
28	0·400	0·10	0·530	30°	(1)	8·9	15·3	0·60	0·58
29	0·400	0·10	0·530	30°	(1)	8·9	15·3	0·60	0·58
30	0·400	0·10	0·530	30°	1·53	13·6	15·3	0·92	0·89
34	0·400	0·10	0·530	25°	(1)	8·8	8·9	1·02	0·99
31	0·400	0·25	0·265	30°	(1)	20·9	7·43	2·75	2·71
32	0·400	0·25	0·265	30°	0·608	12·7	7·43	1·75	1·71
33	0·400	0·25	0·265	30°	0·79	16·3	7·43	2·01	2·19

Besonders lehrreich sind die Versuche 27—29, die auch in der Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Versuch 27 (Kurven 1, 2, 3) zeigt anschaulich, wie im Licht nach einiger Zeit sich ein stationäres Gleichgewicht einstellt, das nach dem Verdunkeln allmählich wieder zurückgeht, um bei erneutem Belichten nach einiger Zeit wieder seinen alten Wert zu erreichen. Ein Vergleich mit Nr. 28 (Kurve 4) zeigt, dass das Gleichgewicht sich von beiden Seiten identisch einstellt. Werden diese beiden Versuche mit Nr. 29 verglichen, so sieht man, dass die

Gleichgewichtskonzentration des Jods proportional der Lichtstärke ist. (Dasselbe zeigen die Versuche 30—32.) Endlich zeigt Nr. 33, dass durch Temperaturerniedrigung das Gleichgewicht zugunsten der photochemischen Reaktion verschoben wird.

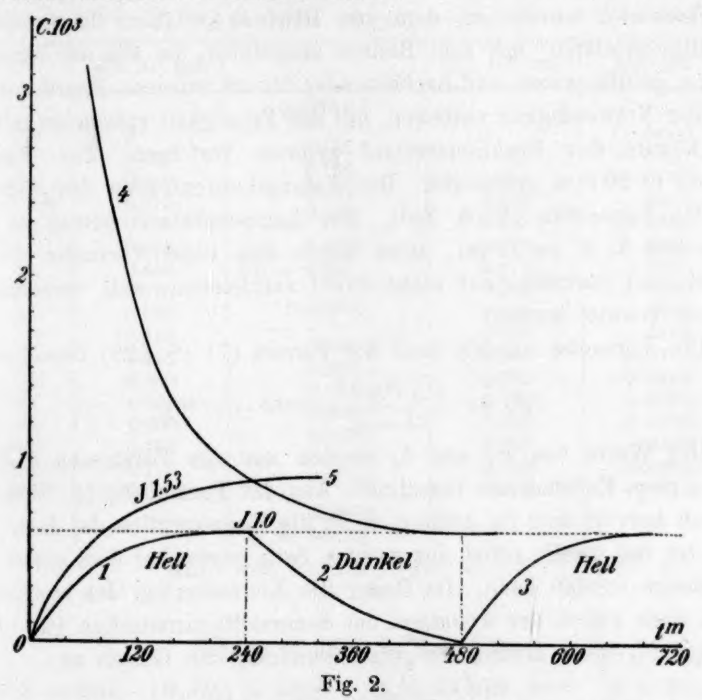


Fig. 2.

In allen diesen Punkten gleichen die Gesetze der „scheinbar umkehrbaren" photochemischen Vorgänge durchaus denen der wahren. Die Ursache liegt, wie leicht ersichtlich, darin, dass es sich hier, wie dort um stationäre[1]) Zustände handelt.

5. Versuche mit bestimmter Anfangskonzentration des Sauerstoffs.

a. Methodik und Berechnung.

Bei diesen Versuchen wurde ein Gemenge von Jodkalium, Phosphorigsäure und Sauerstoff dem Licht ausgesetzt und die Konzentration des ausgeschiedenen Jods in bestimmten Zeiten bestimmt. Der in die Reaktion tretende Sauerstoff wurde im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Versuchen nicht erneuert, und seine Konzentration fiel im Laufe eines Versuchs vom Anfangswert auf Null. Die Anfangskonzentration wurde getrennt bestimmt, wobei statt Phosphorigsäure Salzsäure

[1]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 403 (1905).

genommen wurde. Hierdurch ist eine ziemlich erhebliche Unsicherheit in diesem Anfangswert der Sauerstoffkonzentration bedingt, und hierdurch mittelbar auch in dem Wert der Konstante kI (siehe weiter unten). Die Versuche wurden in dem von Plotnikow (l. c.) beschriebenen „Lichtthermostaten" mit acht Röhren ausgeführt, die alle mit derselben Lösung gefüllt waren und nacheinander titriert wurden. Hierdurch war man der Notwendigkeit enthoben, mit der Flüssigkeit sparen zu müssen, und konnte den Reaktionsverlauf genauer verfolgen. Zur Titration wurden je 20 ccm gebraucht. Die Anfangskonzentration des Jods war in allen Versuchen gleich Null. Der Lampenabstand betrug in allen Versuchen L. A. = 12 cm, indes lassen sich diese Versuche mit den frühern und untereinander nicht direkt vergleichen, weil verschiedene Lampen benutzt wurden.

Die Versuche wurden nach der Formel (7) (S. 520) berechnet:

$$(J) = \frac{(^1/_2\, O)_0\, kI}{kI - k_2}\,(e^{-k_2 t} - e^{-kIt}).$$

Die Werte von kI und k_2 wurden aus den Titrationen des Anfangs-, resp. Endstadiums berechnet. Aus der Formel (3) (S. 518) geht nämlich hervor, dass im Anfang, wenn die Konzentration des Jods noch klein ist, das zweite Glied der rechten Seite gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann. Da ferner die Konzentration des ausgeschiedenen Jods gleich der Abnahme der Sauerstoffkonzentration ist: $(J) = (^1/_2\, O)_0 - (^1/_2\, O)$, so nimmt die obige Gleichung die Gestalt an:

$$\frac{d(J)}{dt} = kI[(^1/_2\, O)_0 - (J)],$$

folglich:

$$0{\cdot}4343\; kI = \frac{\log[(^1/_2\, O)_0 - (J)_1] - \log[(^1/_2\, O)_0 - (J)_2]}{t_2 - t_1}.$$

Für das Endstadium ist andererseits die Sauerstoffkonzentration klein, und das erste Glied der rechten Seite kann vernachlässigt werden. Die Gleichung lautet daher:

$$-\frac{d(J)}{dt} = k_2(J),$$

folglich:

$$0{\cdot}4343\,.\,k_2 = \frac{\log(J)_1 - \log(J)_2}{t_2 - t_1}.$$

Die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von (J) und $t_{max.}$ sind hauptsächlich der nicht ganz sichern Anfangskonzentration des Sauerstoffs zuzuschreiben. Die „gefundenen" Werte von $t_{max.}$ wurden teils direkt den Tabellen, teils den Kurven Fig. 3 und 4 entnommen.

b. Die experimentellen Ergebnisse.

Tabelle 35 (Fig. 3, Kurve 1).

$(KJ) = 4.0$. $(H_3PO_3) = 0.504$. $(^1/_2\,O)_0 = 0.56 \cdot 10^{-3}$. $T = 30.0°$.

t^m	$(J) \cdot 10^3$ gef.		$(J) \cdot 10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0.4343\,kI$		
0	0	0.135	0	0.000
1	0.150	0.128	0.143	— 0.007
2	0.250	0.137	0.246	— 0.004
3.5	0.375	0.132	0.350	— 0.025
5	0.438		0.413	— 0.025
10	0.475	0.133	0.478	+ 0.003
15	0.450	$kI = 0.306$	0.471	+ 0.021
30	0.375		0.402	+ 0.027
40	0.338	$0.4343\,k_2$	0.359	+ 0.021
50	0.312	0.00548	0.320	+ 0.008
60	0.275	0.00414	0.286	+ 0.011
70	0.250	0.00458	0.255	+ 0.005
80	0.225	0.00512	0.228	+ 0.003
90	0.200	0.00458	0.203	+ 0.003
110	0.162	0.00563	0.162	0.000
130	0.125	0.00504	0.129	+ 0.004
180	0.070		0.073	+ 0.003
		0.00494		
		$k_2 = 0.0114$		

$t_{max.}$: ber. = 11.2′ gef. = 10.5′

Tabelle 36 (Fig. 3, Kurve 2).

$(KJ) = 2.00$. $(H_3PO_3) = 0.504$. $(^1/_2\,O)_0 = 0.82 \cdot 10^{-3}$. $T = 30.0°$.

t^m	$(J) \cdot 10^3$ gef.		$(J) \cdot 10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0.4343\,kI$		
0	0	0.0557	0	0.000
3	0.262	0.0531	0.248	— 0.014
5	0.375	0.0523	0.363	— 0.012
6	0.422	0.0511	0.410	— 0.012
8	0.500		0.484	— 0.016
10	0.525	0.0530	0.540	+ 0.015
15	0.588	$kI = 0.122$	0.616	+ 0.028
22	0.600		0.639	+ 0.039
30	0.575	$0.4343\,k_2$	0.614	+ 0.039
40	0.538	0.00541	0.559	+ 0.021
50	0.475	0.00483	0.501	+ 0.026
60	0.425	0.00562	0.447	+ 0.022
75	0.350	0.00446	0.374	+ 0.024
90	0.300	0.00500	0.313	+ 0.013
115	0.235	0.00560	0.232	+ 0.007
140	0.163		0.173	+ 0.010
		0.00515		
		$k_2 = 0.0118$		

$t_{max.}$: ber. = 21.1′ gef. = 21.0′

Tabelle 37 (Fig. 3, Kurve 3).

$(KJ) = 1{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}504$. $(^1/_2\,O)_0 = 0{\cdot}80$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

t^m	$(J).10^3$ gef.		$(J).10^3$ ber.	ber.-gef.
		0·4343 kI		
0	0		0	0·000
5	0·190	0·0236	0·188	— 0·002
10	0·350	0·0250	0·320	— 0·030
15	0·445	0·0235	0·409	— 0·036
20	0·500	0·0240	0·468	— 0·032
30	0·550	kI = 0·0552	0·523	— 0·027
50	0·525	0·4343 k_2	0·502	— 0·023
60	0·475		0·467	— 0·008
70	0·425	0·00483	0·426	+ 0·001
80	0·375	0·00544	0·386	+ 0·011
100	0·300	0·00485	0·310	+ 0·010
130	0·200	0·00587	0·221	+ 0·021
145	0·170	0·00471	0·186	+ 0·016
190	0·102	0·00493	0·109	+ 0·007
		0·00511		
		k_2 = 0·0118		

$t_{max.}$: ber. = 35·6′ gef. = 36·0′

Tabelle 38 (Fig. 3, Kurve 4).

$(KJ) = 1{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}296$. $(^1/_2\,O)_0 = 0{\cdot}88\,.\,10^{-3}$. $T = 30{\cdot}0^\circ$.

t^m	$(J).10^3$ gef.		$(J).10^3$ ber.	ber.-gef.
		0·4343 kI		
0	0		0	0·000
5	0·162	0·0176	0·159	— 0·003
10	0·300	0·0180	0·283	— 0·017
15	0·400	0·0174	0·378	— 0·022
20	0·475	0·0177	0·450	— 0·025
25	0·500	kI = 0·0407	0·504	— 0·004
30	0·550		0·543	— 0·007
40	0·612		0·585	— 0·027
50	0·637		0·597	— 0·040
60	0·625		0·589	— 0·036
70	0·612	0·4343 k_2	0·569	— 0·043
90	0·550		0·513	— 0·037
110	0·462	0·00379	0·451	— 0·011
150	0·350	0·00301	0·337	— 0·013
180	0·275	0·00349	0·268	— 0·007
210	0·212	0·00377	0·212	0·000
245	0·162	0·00334	0·162	0·000
300	0·112	0·00291	0·106	— 0·006
		0·00338		
		k_2 = 0·00777		

$t_{max.}$: ber. = 50·1′ gef. = 53·0′

(Fig. 3 nebenstehend.)

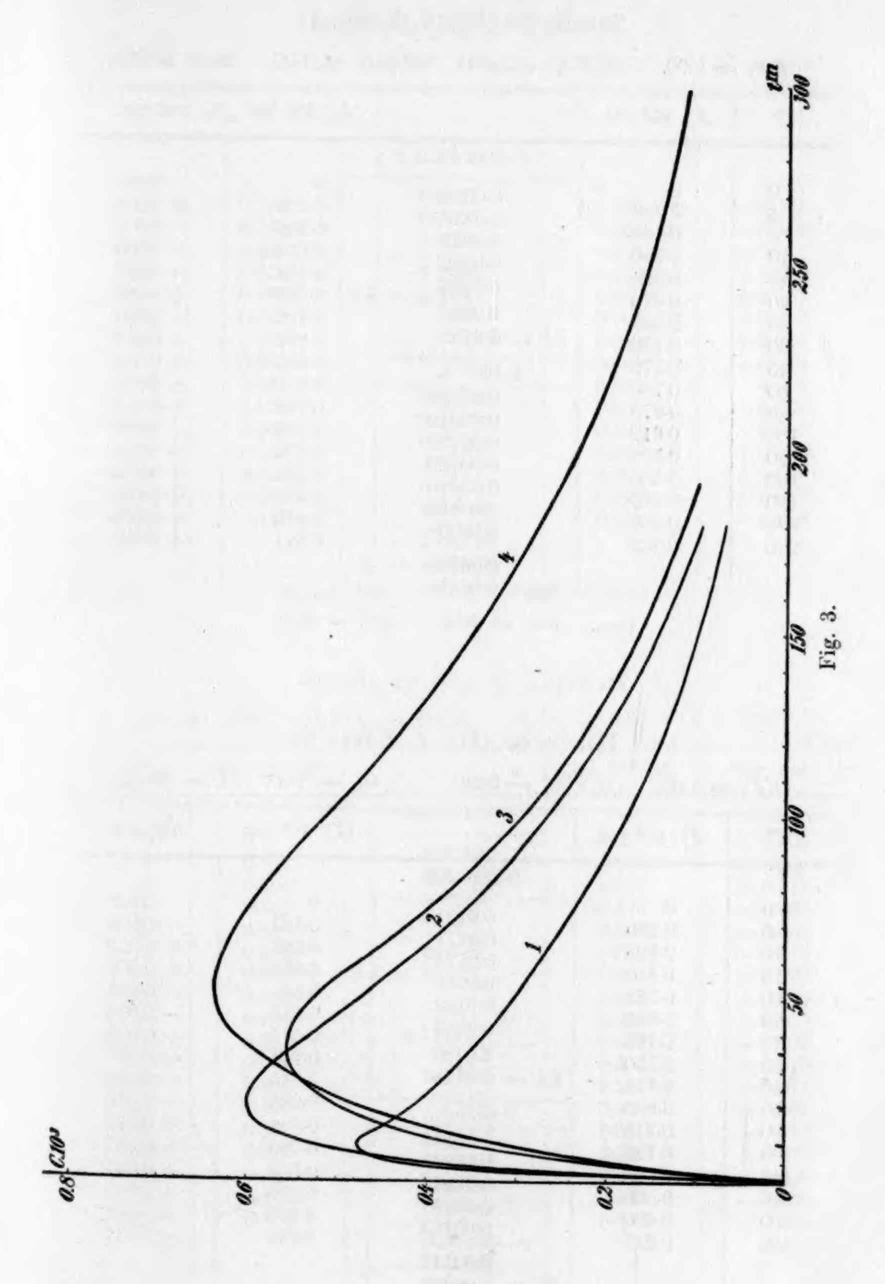


Fig. 3.

Tabelle 39 (Fig. 4, Kurve 1).

$(KJ) = 2{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}504$. $(^1/_2\,O)_0 = 1{\cdot}00$. $T = 20{\cdot}0^{\circ}$.

t^m	$(J).10^3$ gef.		$(J).10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0{\cdot}4343\,kI$		
0	0		0	0·000
4	0·250	0·0312	0·259	+ 0·009
6	0·400	0·0370	0·359	— 0·041
10	0·550	0·0347	0·516	— 0·034
15	0·625	0·0280	0·652	+ 0·027
20	0·675	0·0324	0·738	+ 0·063
25	0·725	0·0327	0·792	+ 0·067
30	0·750	$kI = 0{\cdot}0752$	0·822	+ 0·072
45	0·775	$0{\cdot}4343\,k_2$	0·839	+ 0·064
60	0·750	0·00229	0·810	+ 0·060
80	0·675	0·00213	0·752	+ 0·077
100	0·612	0·00135	0·692	+ 0·080
120	0·575	0·00152	0·636	+ 0·061
160	0·500	0·00229	0·536	+ 0·036
180	0·450	0·00128	0·493	+ 0·043
220	0·400	0·00208	0·415	+ 0·015
280	0·300		0·321	+ 0·021
		0·00185		
		$k_2 = 0{\cdot}00426$		

$t_{max.}$: ber. = 40·5′ gef. = 45·0′

Tabelle 40 (Fig. 4, Kurve 2).

$(KJ) = 1{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}504$. $(^1/_2\,O)_0 = 1{\cdot}00$. $T = 20{\cdot}0^{\circ}$.

t^m	$(J).10^3$ gef.		$(J).10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0{\cdot}4343\,kI$		
0	0		0	0·000
5	0·200	0·0194	0·187	— 0·013
10	0·325	0·0171	0·335	+ 0·010
15	0·450	0·0173	0·452	+ 0·002
20	0·575	0·0186	0·544	— 0·031
25	0·650	0·0182	0·616	— 0·034
30	0·725	0·0187	0·673	— 0·052
35	0·750	0·0182	0·714	— 0·036
40	0·775	$kI = 0{\cdot}0419$	0·745	— 0·030
50	0·800	$0{\cdot}4343\,k_2$	0·784	— 0·016
80	0·775	0·00145	0·794	+ 0·019
100	0·725	0·00143	0·762	+ 0·037
145	0·625	0·00149	0·670	+ 0·045
210	0·500	0·00108	0·543	+ 0·043
300	0·400	0·00163	0·405	+ 0·005
400	0·275		0·292	+ 0·017
		0·00142		
		$k_2 = 0{\cdot}00327$		

$t_{max.}$: ber. = 66·0′ gef. = 60·0′

Tabelle 41 (Fig. 4, Kurve 3).

$(KJ) = 2{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}938$. $(^1/_2\,O)_0 = 0{\cdot}85 \,.\, 10^{-3}$. $T = 20{\cdot}0^{\circ}$.

t^m	$(J) \,.\, 10^3$ gef.		$(J) \,.\, 10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0{\cdot}4343\, kI$		
0	0	0·0517	0	0·000
2	0·180	0·0482	0·167	— 0·013
5	0·362	0·0438	0·353	— 0·009
10	0·540		0·544	+ 0·004
15	0·612	**0·0479**	0·642	+ 0·030
20	0·675	kI = **0·110**	0·687	+ 0·012
25	0·700		0·702	+ 0·002
30	0·695		0·698	+ 0·003
40	0·650	$0{\cdot}4343\, k_2$	0·669	+ 0·019
60	0·587		0·587	0·000
80	0·500	0·00348	0·509	+ 0·009
100	0·437	0·00292	0·439	+ 0·002
120	0·375	0·00332	0·380	+ 0·005
150	0·300	0·00323	0·306	+ 0·006
200	0·200	0·00352	0·212	+ 0·012
300	0·112	0·00252	0·103	— 0·009
		0·00316		
		k_2 = **0·00727**		

$t_{max.}$: ber. = 26·4′ gef. = 26·5′

Tabelle 42 (Fig. 4, Kurve 4).

$(KJ) = 1{\cdot}00$. $(H_3PO_3) = 0{\cdot}938$. $(^1/_2\,O)_0 = 0{\cdot}85$. $T = 20{\cdot}0^{\circ}$.

t^m	$(J) \,.\, 10^3$ gef.		$(J) \,.\, 10^3$ ber.	ber.-gef.
		$0{\cdot}4343\, kI$		
0	0	0·0216	0	0·000
5	0·187	0·0220	0·188	+ 0·001
10	0·338	0·0227	0·327	— 0·011
15	0·462	0·0226	0·429	— 0·033
20	0·550		0·504	— 0·046
25	0·575	**0·0222**	0·556	— 0·019
30	0·600	kI = **0·0511**	0·591	— 0·009
40	0·625		0·628	+ 0·003
50	0·626		0·632	+ 0·006
60	0·612	$0{\cdot}4343\, k_2$	0·619	+ 0·007
80	0·562		0·572	+ 0·010
110	0·475	0·00243	0·486	+ 0·011
140	0·400	0·00249	0·407	+ 0·007
170	0·325	0·00300	0·339	+ 0·014
210	0·250	0·00285	0·265	+ 0·015
240	0·212	0·00239	0·221	+ 0·009
300	0·162	0·00195	0·153	— 0·009
360	0·100	0·00349	0·106	+ 0·006
		0·00266		
		k_2 = **0·00612**		

$t_{max.}$: ber. = 47·1′ gef. = 47·5′

(Fig. 4 siehe S. 542.)

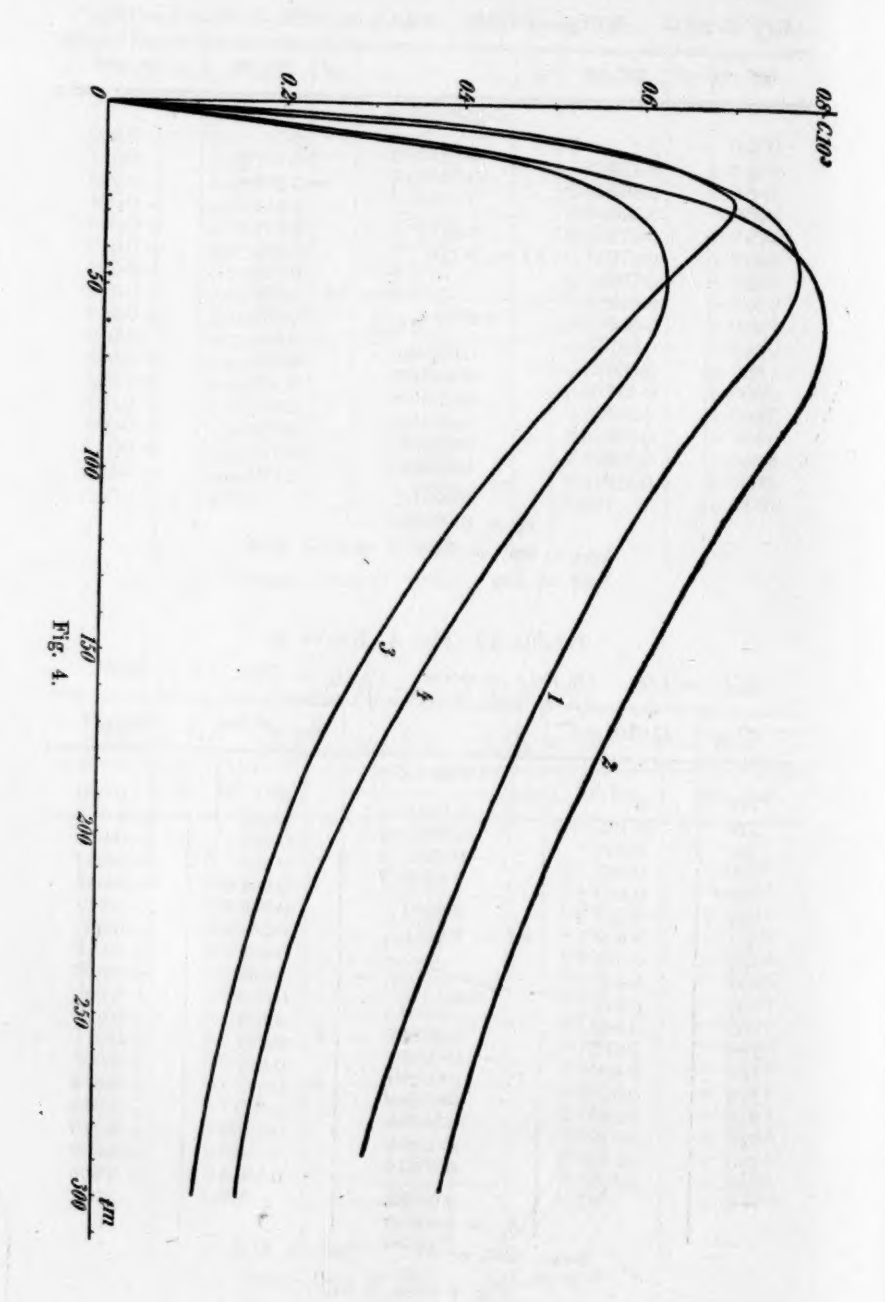


Fig. 4.

c. Diskussion der Resultate.

Die in den einzelnen Tabellen gegebenen berechneten Werte für die zeitliche Änderung der Jodkonzentration stimmen in Anbetracht der erwähnten Unsicherheit bezüglich der Anfangskonzentration des Sauerstoffs genügend mit den gefundenen Zahlen überein. Auch die berechneten und gefundenen Werte von $t_{max.}$, die in der Tabelle 43 zusammengestellt sind, zeigen keine sehr grossen Unterschiede.

Tabelle 43.

Tabelle	(KJ)	(H_3PO_3)	T	$t_{max.}$ ber.	$t_{max.}$ gef.
36	4·0	0·504	30°	11·2′	10·5′
37	2·0	0·504	30°	21·1′	21·0′
38	1·0	0·504	30°	35·6′	36·0′
39	1·0	0·296	30°	50·1′	53·0′
40	2·0	0·504	20°	40·5	45·0
41	1·0	0·504	20°	66·0′	60·0′
42	2·0	0·938	20°	26·4′	26·5′
43	1·0	0·938	20°	47·1′	47·5′

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde auf den Unterschied zwischen wahren und scheinbaren photochemischen Gleichgewichtszuständen hingewiesen und die kausale Verknüpfung der letztern mit einem irreversiblen Vorgang besprochen.

2. Es wurde auf den Zusammenhang der scheinbar umkehrbaren photochemischen Vorgänge mit den photochemischen Katalysen und mit physiologischen Vorgängen hingewiesen.

3. Als Beispiel für die quantitative Prüfung der Theorie wurde die Reaktion gewählt, die in einem belichteten Gemenge von Sauerstoff, Phosphorigsäure und Jodwasserstoff stattfindet.

4. Die Kinetik der Einzelreaktionen, sowie der Gesamtreaktion wurde theoretisch und experimentell untersucht.

5. Innerhalb der Versuchsfehler zeigten die Versuche quantitative Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie.

6. Speziell die Versuche mit konstanter Sauerstoffkonzentration zeigten — in Übereinstimmung mit der Theorie —, dass die Gesetze der scheinbar umkehrbaren photochemischen „Gleichgewichte“ denen der wahren weitgehend gleich sind.

a. Die Gleichgewichtskonzentration ist proportional der Lichtstärke.

b. Die Gleichgewichtskonzentration ist proportional der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion und umgekehrt proportional der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion.

c. Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht zuungunsten der photochemischen Reaktion verschoben.

7. Es wurde ein Apparat angegeben, der die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Gase und einer Flüssigkeit aus der Volumenabnahme des Gases zu messen gestattet.

Leipzig, Juni-Oktober 1907.

Photochemische Abteilung des Physik.-chem. Instituts.

Über die langsame Vereinigung von Chlor und Wasserstoff in der Wärme.

Von

H. Sirk.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die vorliegende Untersuchung wurde durch eine Arbeit Bodensteins[1]) veranlasst und in der Absicht unternommen, eine Beziehung zu finden zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und freier Energie bei der langsamen Bildung von Chlorwasserstoff einerseits und den entsprechenden Grössen bei der Bildung eines andern Halogenwasserstoffs anderseits. Jedes Nachsuchen nach einer derartigen Beziehung bei verschiedenen Reaktionen hat, wie in der zitierten Abhandlung ausgeführt wird, zur Voraussetzung, dass die Reaktion den Annahmen von Guldberg und Waage gehorche, dass sie nach der Bruttoformel verlaufe. Das ist bei der Reaktion $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ nicht der Fall: sie ist, wie wir sehen werden, nicht bimolekular. Daher können die Versuche auch nicht in der gewünschten Weise verwendet werden.

Gautier[2]) war der erste, der darauf aufmerksam machte, dass Chlor und Wasserstoff in vollkommen undurchsichtigen Gefässen „bereits bei 190° Chlorwasserstoff zu bilden beginnen. Bei 200° erfolgt ihre Vereinigung ziemlich rasch.“ Hier soll nun diese langsame Bildung des Chlorwasserstoffs von den Gesichtspunkten der chemischen Kinetik aus untersucht werden.

Bei den Vorversuchen wurde ein Gemenge von Wasserstoff, Chlor und bisweilen auch Chlorwasserstoff mit gemessener Geschwindigkeit durch ein auf bestimmter Temperatur gehaltenes Gefäss von bekanntem Volumen durchgeleitet und dann das so erhaltene Reaktionsgemenge analysiert. Das Gemenge von Wasserstoff und Chlor wurde ursprünglich durch Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure erzeugt und enthielt äquivalente Mengen von diesen Gasen. Bei dieser Versuchsanordnung konnte nur die Erhitzungszeit durch Verändern der Durchströmungsgeschwindigkeit variiert werden und nicht die Zusammensetzung des

[1]) Vgl. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 61 (1904).
[2]) Bull. Soc. chim. Paris **13**, 1 (1870).

ursprünglichen Gasgemenges. Wie wir im folgenden sehen werden, kann durch Variieren der Erhitzungszeit allein kein Einblick in die vorliegende Reaktion gewonnen werden. Später habe ich mit einer Versuchsanordnung gearbeitet, bei der auch nichtäquivalente Anfangskonzentrationen angewandt werden konnten. Es wurden zwei elektrolytische Zellen angewandt, in denen konzentrierte Salzsäure zersetzt wurde. Alle Gase wurden getrennt voneinander entwickelt, die beiden aus einer Zelle entwickelten Gasströme wurden miteinander vereint und in diesen Strom entweder das Chlor oder der Wasserstoff aus der andern Zelle eingeleitet. Bei diesen Versuchen wurde das Chlor, bevor es mit Wasserstoff vermengt war, nicht vor Licht geschützt, infolgedessen konnten hier keine gleichmässigen Resultate erzielt werden, denn wie später erkannt wurde, beeinflusst eine Belichtung des Chlors die Reaktionsgeschwindigkeit, wie durch Belichtungsversuche an einem Gemenge von Chlor und Wasserstoff nachgewiesen wurde. Schliesslich wurde noch eine Versuchsanordnung angewandt, bei der Chlorknallgas in einer ca. 20 ccm enthaltenden Zelle an Iridiumelektroden entwickelt wurde. In den Elektrolyten wurde überschüssiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Ausbeute an Chlorknallgas zeigte sich aber bei konstant gehaltener Stärke des elektrischen Stromes in höchstem Masse von der Geschwindigkeit, mit welcher der Chlorwasserstoff den Elektrolyten durchströmte, abhängig[1]). Auch wenn diese Geschwindigkeit möglichst konstant gehalten wurde, war die Ausbeute ungleichmässig, infolgedessen konnten auch bei dieser Methode keine brauchbaren Resultate erzielt werden.

Nach diesen äusserst mühevollen und langwierigen Vorversuchen wurden die Versuche so angestellt, dass die Reaktionszeit nicht mehr durch die Geschwindigkeit eines Gasstromes definiert wurde, sondern das Prinzip der schliesslich angewandten Methode war folgendes:

Es wurde in einem Gasometer (*C* Fig. 1) ein Gemenge von Wasserstoff, Chlor und bisweilen auch Chlorwasserstoff erzeugt und seine Zusammensetzung ermittelt. Dann liess ich einen Teil davon in das in einem Thermostaten befindliche und so auf definierter Temperatur gehaltene Reaktionsgefäss *L* durch vorheriges Evakuieren desselben hinüberströmen. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde sein Inhalt in ein mehrmals grösseres, vorher gleichfalls evakuiertes Gefäss *P* hinübergesaugt. In dem so erhaltenen Reaktionsgemenge wurde das Verhältnis von Chlor und Chlorwasserstoff bestimmt.

---

[1]) Offenbar, indem dadurch die Geschwindigkeit, mit der sich die Produkte der Elektrolyse an den nur 1 cm entfernten Elektroden wiedervereinigten, geändert wurde.

Methode der Untersuchung.

Apparate, Anstellung der Versuche, Analysen.

Das reaktionsfähige Gasgemenge wurde bereitet, indem die einzelnen Gase in der Reihenfolge ihrer Dichten in das Gasometer *C* (Fig. 1) durch Ansatzrohr *a* eingefüllt wurden. In der Absicht, das Gasgemenge möglichst wenig mit der als Sperrflüssigkeit dienenden konzentrierten Schwefelsäure in Berührung zu bringen, wurde der Schwimmer *D* angewandt, der im Innern der Glasglocke *C* frei beweglich die Berührungsfläche zwischen Gas- und Sperrflüssigkeit möglichst verkleinerte. In dem Masse, wie beim Einfüllen des Gases die Schwefelsäure im Zylinder

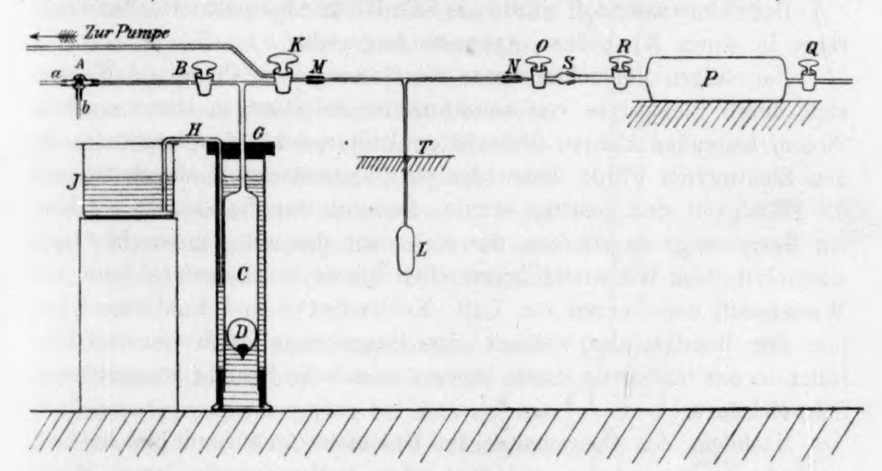


Fig. 1.

gegen den zweifach durchbohrten Holzverschluss *G* stieg, wurde sie durch den stets gefüllten Heber *H* in das mit einem Blechdeckel versehene Gefäss *I* geleitet. Aus diesem floss sie beim Auslassen des Gases wieder in den Zylinder zurück. Das Gasometer fasste ca. 2 Liter Gas, was für ungefähr fünfzehn einzelne Reaktionsversuche ausreichte, und war ebenso wie alle Zu- und Ableitungsrohre sorgfältig verdunkelt worden.

Der Wasserstoff wurde in einem U-Rohre durch Elektrolyse von ungefähr 20% Natronlauge an Nickelelektroden dargestellt. Bei einigen Versuchen liess ich ihn in einer gewöhnlichen Waschflasche in grossen Blasen durch eine ungefähr 5 cm hohe Schicht konzentrierter Schwefelsäure streichen, bei andern spätern Versuchen wurde die von Gahl[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 184, Fig. 2 (1900).

beschriebene Waschflasche verwendet, die eine viel länger dauernde Berührung des in kleinere Blasen verteilten Gases und damit ein besseres Trocknen bewirkte.

Das Chlor wurde aus zwei Bomben, die von Kahlbaum bezogen worden waren, entnommen. Die eine fasste 20 Liter, die andere 4 Liter Flüssigkeit. Bei einigen Versuchen wurde das Chlor ohne weitere Behandlung eingelassen, bei andern später ausgeführten liess ich es langsam durch die eben beschriebene Gahlsche Waschflasche streichen, was, wie wir sehen werden, einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hatte.

Der Chlorwasserstoff wurde aus Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure in einem Kippschen Apparate dargestellt.

Bei einigen Versuchen wurde das Gemenge von Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure in einer ungefähr 20 ccm haltenden kleinen Glaszelle an Iridiumelektroden dargestellt. In den Elektrolyten wurde überschüssiger Chlorwasserstoff eingeleitet, der die Flüssigkeit stets gesättigt erhielt. Dadurch war die Gewähr gegeben, ein Gasgemenge zu erhalten, das nicht, wie das mit Bombenchlor und elektrolytischem Wasserstoff hergestellte, Spuren von Sauerstoff (aus dem Wasserstoff) und Spuren von Luft, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd (aus dem Bombenchlor) enthielt. Das Gasgemenge strich vor dem Einfüllen in das Gasometer durch eine ca. 5 cm hohe Schicht konzentrierter Schwefelsäure.

Nachdem das Gasgemenge im Gasometer genügend gleichmässig geworden war, wurde es analysiert. Zur Analyse wurde der in Fig. 2 im Durchschnitt abgebildete Absorptionsapparat benutzt. An den birnenförmigen Teil F waren drei Glasgefässe angesetzt, die das Aufstellen des Apparates auf eine Tischfläche ermöglichten[1]. Das Eudiometerrohr A fasste 10 ccm und war in 0·1 ccm geteilt. Der Apparat wurde mit ungefähr 1% wässeriger Jodkaliumlösung gefüllt und mit der Kapillare D an das Gasometer bei b angesetzt. Dann liess ich das Gasgemenge durch die Kapillare einströmen, wobei sich der Wasserstoff im Eudiometer sammelte, während Chlor und Chlorwasserstoff von der Sperrflüssigkeit absorbiert wurden. Nachdem das Wasserstoffvolumen gemessen worden war, wurde das Chlor mit einer $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung titriert. Hierbei entspricht 1 ccm Lösung $^1/_{100}$ Millimol Cl. Nach dem Austitrieren wurde ein Überschuss einer Kaliumjodatlösung zugesetzt, wo-

[1] Ein ähnlicher Apparat wurde von W. Nernst und H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 550 (1906), und von P. Farup, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 276 (1906), angegeben.

durch der absorbierte Chlorwasserstoff vollkommen zu Chlor oxydiert wurde. Dieses Chlor wurde wieder mit derselben Thiosulfatlösung titriert. Hierbei entspricht 1 ccm Lösung $^1/_{50}$ Millimol HCl.

Bei diesen Analysen wurde ein Wasser verwendet, das durch mehrstündiges Einleiten von Wasserstoff mit diesem Gas gesättigt war. Dadurch wurde verhindert, dass sich von dem zu messenden Wasserstoff etwas in der Sperrflüssigkeit löse, ebenso waren dadurch der Sauerstoff, der möglicherweise Jod durch Oxydation frei machen könnte, und die Kohlensäure aus dem Wasser entfernt worden, die bei der Säurebestimmung gestört hätte, weil sie bei Gegenwart von Jodat aus Jodidlösungen Jod freimacht. Daher wurde auch bei der später zu beschreibenden Analyse der Reaktionsversuche mit Wasserstoff behandeltes Wasser verwendet. Diese sonst sehr wenig bekannte jodometrische Säurebestimmung[1]) erwies sich als recht bequem und brauchbar[2]).

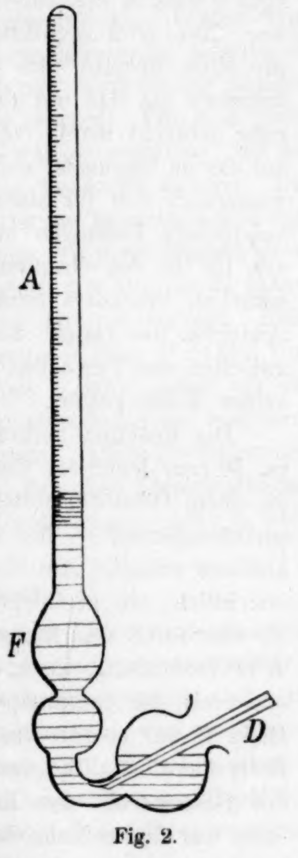


Fig. 2.

Bei wasserstoffreichen Gasgemengen wurde zur Analyse ein dem eben beschriebenen ganz ähnlicher Apparat verwendet, bei dem auf das Eudiometer *A* ein Hohlkörper von bekanntem Inhalt aufgesetzt war, so dass ein Gasvolumen von 24 bis 31 ccm gemessen werden konnte.

Die Konzentration der einzelnen Komponenten im Gasgemenge wurde in Volumenprozenten des Gesamtgases ausgedrückt, und zwar bedeutet a im folgenden die im reaktionsfähigen Gemenge vorhandene Wasserstoffkonzentration, b die Chlorkonzentration. Die Analyse wurde an einem neu aufgefüllten reaktionsfähigen Gemenge unmittelbar vor oder nach dem Beginn des ersten Versuches vorgenommen. Nachdem einige Versuche angestellt worden waren, wurde

---

[1]) Näheres darüber bei Fessel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 67 (1900).

[2]) So wurde z. B. auch die Stellung der Thiosulfatlösung nach diesem Verfahren vorgenommen, indem ein gemessenes Volumen Salzsäure von bekanntem Gehalt durch überschüssiges Kaliumjodat bei Gegenwart von Kaliumjodid vollständig oxydiert wurde. Die zu stellende Lösung wurde dann bis zur Entfärbung einfliessen gelassen.

wieder analysiert und für sie das Mittel der beiden Analysen als Anfangskonzentration angenommen usw., so dass die Zusammensetzung des zum Versuche benutzten Gases stets mit aller nötigen Schärfe bekannt war. Zwei so ausgeführte Analysen stimmten in der Regel auf wenige pro Mille überein. Im Laufe von mehrern Tagen aber zeigte sich, trotzdem das Gas mit der Sperrflüssigkeit möglichst wenig in Berührung gebracht wurde (vgl. S. 547), eine Einwirkung der Schwefelsäure auf das im Gasometer aufbewahrte Gasgemenge, indem Chlor und Chlorwasserstoff von ihr absorbiert wurden oder umgekehrt, wenn sie sich bei frühern Füllungen unter einem höhern Partialdruck gelöst hatten, aus ihr in den Gasraum diffundierten. Diese Einflüsse zeigten sich natürlich besonders stark bei den untern der Sperrflüssigkeit nähern Schichten des Gases; doch haben sie, wie gesagt, infolge der häufig zwischen den Versuchen ausgeführten Analysen die Untersuchungen in keiner Weise gestört.

Die Reaktion verlief in dem Gefäss L Fig. 1. Es war dies ein ca. 50 ccm haltendes Gefäss aus Jenenser Verbundglas, welches sich in einem Ölbadthermostaten nach Bodenstein[1]) befand, der die Versuchstemperatur — fast stets 242·5° — innerhalb einiger Zehntelgrade konstant erhielt. Am obern Ende des Gefässes war, wie in der Figur ersichtlich, ein aus engen Kapillaren hergestelltes T-Stück angesetzt. Es war durch den Kautschukschlauch M mit dem Hempelschen Hahn K in Verbindung, durch den das Gefäss entweder mit dem Gasometer C oder mit der Luftpumpenleitung verbunden werden konnte. Dieser Hahn K war ebenso wie die Hähne A, B und O auf einem vertikalen Brett montiert. Mit dem Kautschukschlauch N war das andere Ende des T-Stücks mit dem Kapillarhahn O in Verbindung. Auf der andern Seite war dieser Hahn bei S mit dem Konus eines Glasschliffes verbunden, auf den das Gefäss P angesetzt werden konnte. Sämtliche Glasteile, welche sich ausserhalb des Thermostaten befanden, waren lichtundurchlässig gemacht worden.

Bei Anstellung der Versuche wurde das evakuierte Gefäss L durch den Hempelschen Hahn K mit dem Gasometer 10 Sekunden lang verbunden und dann durch Umstellen des Hahns nochmals evakuiert. Hierauf wurde das Gefäss wieder mit dem Gasometer verbunden und nach 10 Sekunden durch Querstellen des Hahns vom Gasometer abgeschlossen. Gleich darauf wurde der früher geschlossene Hahn O 10 Sekunden lang geöffnet, wobei sich der im Gefäss vorhandene Über-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 119 (1899).

druck gegen die Atmosphäre ausglich. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit von mindestens 10 Minuten wurde das Reaktionsgemenge teilweise in das bei S mit einem Glasschliff angesetzte Gefäss P durch gleichzeitiges Öffnen der Hähne O und R hinübergesaugt. Dieses über 1 Liter haltende Gefäss, das mit den zwei weitgebohrten Hähnen R und Q versehen war, konnte jederzeit leicht und rasch an den übrigen Apparat luftdicht angesetzt und abgenommen werden. Vor dem Überströmenlassen des Gases aus dem Gefäss L war es evakuiert und mit einer entsprechenden Menge Jodkaliumlösung beschickt worden. Der Grad der Evakuierung richtete sich nach der zu erwartenden Menge von Chlor und Chlorwasserstoff, bei Versuchen, wo diese Mengen gross waren, wurde, um nicht überflüssig viel Substanz zur Analyse zu haben, oft nur ein Vakuum von $^1/_2$ Atmosphäre und darunter erzeugt. Beim Überströmenlassen des Gases wurde das ganze Gefäss P durch Umhüllen mit einem Tuch sorgfältig verdunkelt. Dann nahm ich das Gefäss ab, liess Luft durch ein Natronkalkrohr einströmen und bestimmte in der Jodkaliumlösung Chlor und Chlorwasserstoff. Diese Bestimmungen erfolgten nach der gleichen Methode und mit derselben Thiosulfatlösung, wie bei der Analyse des reaktionsfähigen Gasgemenges (siehe S. 548).

Berechnung der Versuche.

Es handelte sich nun zunächst darum, die Chlorkonzentration im Reaktionsgemenge zu berechnen. Dazu war es notwendig, die Gesamtmenge des Reaktionsgemenges Z, die in das Gefäss P hinübergesaugt, und deren Gehalt an Chlor und Chlorwasserstoff titriert worden war, zu kennen. Die Berechnung wurde in $^1/_{100}$ Millimolen ausgedrückt und geschah in folgender Weise: Angenommen, es wäre das verwendete reaktionsfähige Gasgemenge normal gewesen, d. h. auf 1 Cl_2 käme in ihm 1 H_2, so wäre unter Beobachtung des S. 548 u. 549 Gesagten die zur Analyse verwendete Substanzmenge $= 2\,(c_1 + c_2)$, wo c_1 die für Chlor, c_2 die für Chlorwasserstoff verwendete $^1/_{50}$-norm. Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern ist.

Da das verwendete Gasgemenge aber nie normal war, so war:

$$Z = 2\,.(c_1 + c_2) + Y. \qquad (1)$$

War ein Wasserstoffüberschuss vorhanden, so war Y positiv und entsprach dem überschüssigen Wasserstoff in Z, war ein Chlorüberschuss vorhanden, so war Y negativ und entsprach dem fehlenden Wasserstoff in Z, der in Molen ebensoviel beträgt, wie das überschüssige Chlor. Ein derartiger Überschuss verhielt sich bei der Reaktion stöchiometrisch wie ein indifferentes Gas und, da die Vereinigung von Wasserstoff und

Chlor ohne Volumenänderung erfolgt, ist die Konzentration eines derartigen Überschusses in dem Gasgemenge vor und nach der Reaktion gleichgross. Es ist daher unter Berücksichtigung der Bezeichnung des S. 549 Gesagten:

$$\frac{Y}{Z} \cdot 100 = (a - b). \tag{2}$$

Wird Y aus (1) in (2) eingesetzt und (2) nach Z aufgelöst, so ergibt sich:

$$Z = 2 \cdot (c_1 + c_2) : \left(1 - \frac{a - b}{100}\right). \tag{3}$$

Die Konzentration des Chlors im Reaktionsgemenge wurde in Volumenprozenten ausgedrückt und war:

$$(b - x) = \frac{c_1}{Z} \cdot 100.$$

Daraus findet man den in Chlorwasserstoff umgewandelten Anteil Chlor: $x = b - (b - x)$.

Da für das weitere nur $(b - x)$ in Betracht kommt, ist es gleichgültig, wie gross die zur Analyse verwendete Substanzmenge Z war. Es ist daher die Grösse des Reaktionsgefässes und ebenso der Grad der Evakuierung des Gefässes P prinzipiell für die Berechnung der Versuchsresultate gleichgültig. Ferner hat der Titer der verwendeten Thiosulfatlösung keinen Einfluss auf den Wert der gesuchten Grösse, denn c_1 und Z ändern sich mit ihm proportional. Es brauchte also bei dieser Methode zur Analyse des Reaktionsgemenges kein Titer berücksichtigt zu werden, während bei einer acidimetrischen Bestimmung der Säure zwei Titerstellungen hätten vorgenommen werden müssen. Es war dies ein wichtiger Vorteil der hier angewandten jodometrischen Bestimmung der Säure.

Vorversuche.

Die Resultate, die nach der beschriebenen Methode erhalten wurden, waren anfangs sehr unregelmässig, und ich suchte zuerst nach der Ursache dieser Störungen.

Es liegt der Gedanke nahe, dass die Gefässwände die Reaktion unregelmässig beeinflussen, wie dies schon bei sehr vielen Gasreaktionen, und namentlich bei der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet worden ist[1]). Es wurde daher durch Einbringen von Glasstäben aus demselben Material wie das Gefäss L dessen innere Oberfläche verdoppelt und dann Versuche von 60 Minuten angestellt.

[1]) Vgl. z. B. Van 't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, S. 1, 3, 47.

Dabei war[1]):

a	b	x
71·1	28·9	4·0

Drei andere, zeitlich früher angestellte Versuche von gleichfalls 60 Minuten Dauer und mit ähnlichen Anfangskonzentrationen, bei denen keine Glasstäbe im Gefäss waren, ergaben:

	a	b	x
	64·8	35·2	5·6
	74·3	25·7	3·7
	74·3	25·7	3·6
also im Mittel:	71·1	28·9	4·3

Daraus ersehen wir, dass die Reaktion durch das Einbringen der Glasstäbe nicht beschleunigt wurde. Die Reaktion spielt sich nicht an der Gefässwand ab, sie kann also von ihr auch nicht beeinflusst werden.

Der oben angeführte Versuch, bei dem das Gefäss mit den Glasstäben beschickt worden war, wurde angestellt, nachdem das Glasgefäss mit allen in ihm befindlichen Stäben ca. 40 Stunden mit Chromschwefelsäuregemisch behandelt worden war. Trotzdem ergaben einige zuerst angestellte Versuche etwas grössere Werte von x. Es scheint also, dass gewisse Verunreinigungen an den Stäben vorhanden waren, die erst beim Erwärmen mit dem reagierenden Gemenge entfernt wurden. Damit steht im Einklang, dass, als mit einem nicht vorbehandelten Gefäss aus Jenenser Verbundglas experimentiert wurde, die Versuche anfänglich nicht reproduzierbar waren und gegenüber den erst nach mehrwöchentlicher Arbeit mit diesem Gefäss erhaltenen reproduzierbaren Werten eine scheinbar zu grosse Reaktionsgeschwindigkeit ergaben.

Da also die Reaktion durch die Gefässwände nicht gestört wurde, so war noch die Möglichkeit vorhanden, dass wegen der Verschiedenheit der angewandten Herstellungsart des reaktionsfähigen Gasgemenges in ihm gewisse Verunreinigungen in verschiedenem Masse vorhanden sind und die Störung bewirken. Als solche kommen, wie schon S. 548 erwähnt, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Luft in Betracht.

Bezüglich des Einflusses von Kohlendioxyd und Luft wurden eigene Versuche angestellt. Es wurde das Gefäss mit dem betreffenden Gase gefüllt, auf einem bestimmten Druck evakuiert und dann mit dem im Gasometer befindlichen reaktionsfähigen Gasgemenges bekannter Zusammensetzung in Verbindung gesetzt. Dadurch erhielt ich im Gefäss ein Gasgemenge, dessen Gehalt an der zu untersuchenden Verunreinigung

[1]) Wegen der Bezeichnungen siehe S. 549, 552 oder im folgenden S. 555.

bekannt war. Ein anderer Versuch wurde ohne Zusatz der Verunreinigung angestellt. Es ergab sich sowohl bei Luft als bei Kohlenoxyd, dass kein starker Einfluss der erwähnten Verunreinigung auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt.

Ausserdem wurden Versuche mit einem Gasgemenge gemacht, das durch Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure erzeugt worden (siehe S. 548) und somit von den erwähnten Verunreinigungen frei war.

Diese Versuche, die erst später erwähnt werden können (siehe S. 557), gaben keine abweichenden Resultate gegenüber den andern, und es erscheint dadurch bewiesen, dass die Verunreinigungen der mit Bombenchlor und elektrolytischem Wasserstoff ausgeführten Versuche diese nicht entstellten.

Wie ein Überblick über eine Anzahl mit verschiedenen Füllungen des Gasometers angestellte Versuche ergab, zeigten die einzelnen Werte von x bei den mit derselben Füllung, also derselben Anfangskonzentration der reagierenden Stoffe angestellten Versuchen gleicher Reaktionsdauer (60 Minuten), im allgemeinen eine Abnahme von x in derselben Reihenfolge, wie die einzelnen Versuche angestellt wurden. So z. B. war bei einer bestimmten Füllung des Gasometers (Tabelle 2 Füllung 5 bei Versuch Nr. 2: $x = 11{\cdot}2$ und bei zwei acht Tage später, unmittelbar hintereinander angestellten Versuchen (Nr. 5 und 6) $x = 8{\cdot}2$ und $8{\cdot}5$. Bei Tabelle 2 Füllung 7 Versuch Nr. 1, 5, 7 hatte diese Grösse in der Reihenfolge, wie die Versuche angestellt wurden, den Wert $x = 18{\cdot}2$, $16{\cdot}4$, $14{\cdot}6$. Zwischen je zwei Versuchen stand hier das Gas während zwei Stunden im Gasometer. Es scheint also, dass das Gasgemenge durch das Stehen über Schwefelsäure weniger reaktionsfähig wird. Es wurde daher das Chlor in der auf S. 548 geschilderten Weise beim Einfüllen in das Gasometer gründlich mit Schwefelsäure vorbehandelt. Die so angestellten Versuche z. B. (Füllung 9, Tabelle 1) ergaben ebenfalls für gleiche Zeiten $x = 3{\cdot}7$, $3{\cdot}6$, $3{\cdot}4$. Die einzelnen Versuche zeigen hier nur eine gänzlich bedeutungslose Abnahme von x, die sich durch Konzentrationsänderungen im reaktionsfähigen Gasgemenge erklärt, trotzdem hier zwischen dem ersten und letzten Versuch ein Zeitraum von drei Tagen lag. Nachdem dieser Einfluss der Vorbehandlung auf das Chlor festgestellt worden war, wurde nunmehr in der geschilderten Weise gründlich mit Schwefelsäure vorbehandeltes Chlor verwendet.

Die Initialgeschwindigkeit mit verschiedenen Anfangskonzentrationen.

In Tabelle 1 sind nun Versuche zusammengestellt, bei denen das Chlor in der angegebenen Weise vorbehandelt wurde. Ebenso war

auch der Wasserstoff durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Gahlsche Waschflasche getrocknet worden. Die Dauer der Reaktion war bei allen hier angeführten Versuchen 60 Minuten. Die Versuche sind mit acht verschiedenen Füllungen des Gasometers, also verschiedenen Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe angestellt worden. Die einzelnen Füllungen sind nach steigender Chlorkonzentration geordnet, und die einzelnen Versuche in der Reihenfolge, wie sie gemacht wurden, angeführt. Wie schon erwähnt, bedeutet a und b die Konzentration des Wasserstoffs und Chlors im reaktionsfähigen Gasgemenge, c_1 und c_2 die zur Titration von Chlor und Chlorwasserstoff notwendige Menge Thiosulfatlösung, $(b-x)$ ist die nach der angegebenen Methode berechnete Chlorkonzentration im Reaktionsgemenge, x der in Chlorwasserstoff umgewandelte Chloranteil. Die folgende Kolonne enthält das Mittel aus Anfangs- und Endkonzentrationen des Chlors.

Tabelle 1.

Füll.	Nr.	a	b	c_1	c_2	$(b-x)$	x	Mittlere $[Cl_2]$.Konz.	$10^4 k$	Mittel
8[1]	2	96·5	3·5	40·50	7·37	3·0	0·5	3·3	11	12
	4	96·5	3·5	39·00	8·10	2·9	0·6	3·2	14	
11	2	81·6	18·4	11·80	1·80	16·0	2·4	17·3	10	11
	4	81·6	18·4	19·15	3·50	15·6	2·8	17·0	12	
9	2	74·3	25·7	37·03	6·05	22·0	3·7	23·8	11	
	5	74·3	25·7	37·40	5·93	22·1	3·6	23·9	11	11
	12	75·9	24·1	27·50	4·50	20·7	3·4	22·4	11	
15	6	71·1	28·8	26·80	4·25	24·8	4·0	26·8	11	11
14	2	64·8	35·2	47·20	8·85	29·7	5·5	32·5	12	12
	3	64·8	35·2	42·30	8·05	29·6	5·6	32·4	12	
12	2	48·5	51·5	49·35	10·00	42·9	8·6	47·2	13	
	3	48·5	51·5	49·30	9·80	42·8	8·7	47·2	13	13
13	2	30·2	69·8	63·50	13·00	58·0	11·8	63·9	13	
10	1	18·4	81·6	91·08	16·85	69·0	12·6	75·4	12	12
	6	18·4	81·6	54·00	9·23	69·6	12·0	75·7	12	

Wie man sieht, wächst die Grösse x, die in Anbetracht des geringen Umsatzes eine Initialgeschwindigkeit ist, durchwegs mit der Chlorkonzentration. Sie zeigt keinen einfachen Zusammenhang mit dem Produkt der Konzentration von Chlor und Wasserstoff. So ist z. B. bei dem zuerst angeführten Versuch (Füllung 8 Nr. 2) dieses Produkt

[1]) Bei den Versuchen dieser Füllung wurden die Titrationen mit einer ca. $^1/_{400}$-norm. Thiosulfatlösung vorgenommen.

$= 338$. Beim zuletzt angeführten (Füllung 10 Nr. 6) $= 1500$, also 4·45 mal grösser. Die Initialgeschwindigkeit ist hingegen $\frac{12 \cdot 0}{0 \cdot 5} = 24$ mal grösser. Ebenso sieht man, dass dieses Produkt bei den Füllungen 10 und 11 gleich gross ist. Die Initialgeschwindigkeiten verhalten sich aber wie 1 : 5. Wir sehen also keine auch nur angenäherte Proportionalität zwischen der Initialgeschwindigkeit und dem Produkte aus den Konzentrationen von Chlor und Wasserstoff, wie es bei dem zu erwartenden bimolekularen Verlauf der Reaktion $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ der Fall sein müsste. Hingegen fällt auf, dass die Initialgeschwindigkeit x der mittlern Chlorkonzentration proportional ist. In der folgenden Kolonne wurde, um dies näher zu untersuchen, $k = \frac{1}{60} \log_{10} \frac{b}{b-x}$ berechnet. Die Konstanz der einzelnen Werte von k ist, besonders wenn man über die Versuche einer einzelnen Füllung das Mittel nimmt, befriedigend, und wir können daher den Satz aussprechen, dass die Anfangsgeschwindigkeit der untersuchten Reaktion der Chlorkonzentration proportional ist, ohne von der Wasserstoffkonzentration abhängig zu sein. Die Tabelle enthält alle Versuche, die in der angegebenen Weise angestellt wurden, mit Ausnahme eines einzigen, der einen stark abweichenden Wert von k ergab.

Tabelle 2.

Füll.	Nr.	$[HCl]$	a	b	c_1	c_2	$(b-x)$	x	$10^4.k$
4	2	58·8	49·5	9·3	10·68	31·10	7·6	1·7	15
	6	59·3	50·0	9·3	10·70	29·00	8·0	1·3	11
3	8	56·7	46·7	10·0	11·17	32·80	8·0	2·0	16
2	4	24·6	12·7	11·9	12·86	54·56	9·4	2·5	17
	9	24·8	12·9	11·9	11·90	48·60	9·8	2·1	14
6	1	0	78·3	21·7	27·20	5·30	18·1	3·6	13
	2	0	78·3	21·7	29·65	5·70	18·2	3·5	13
1	8	73·3	37·6	35·7	36·45	30·25	26·8	8·9	21
5	2	84·5	20·0	64·5	72·50	25·70	53·3	11·2	14
	5	85·1	21·5	63·6	83·79	24·06	55·4	8·2	10
	6	85·1	21·5	63·6	81·50	23·70	55·1	8·5	10
7	1	0	26·1	73·9	56·82	18·90	55·7	18·2	20
	5	0	26·1	73·9	39·35	11·23	57·5	16·4	18
	7	0	26·4	73·6	44·12	10·88	59·0	14·6	16

In Tabelle 2 sind zeitlich früher ausgeführte Versuche zusammengestellt, wo das Chlor nicht in der angegebenen Weise mit Schwefel-

säure vorbehandelt war, sondern entweder direkt von der Bombe in das Gasometer eingefüllt wurde oder, wie bei den mit elektrolytischem Chlorknallgas hergestellten Füllungen 1 und 2, nur durch eine wenige Zentimeter hohe Schicht Schwefelsäure strich. [HCl] bedeutet hier die Konzentration des im reaktionsfähigen Gasgemenge anfangs vorhandenen Chlorwasserstoffs in Volumenprozenten. Die Dauer der Reaktion war hier ebenfalls 60 Minuten, und auch im übrigen ist diese Tabelle analog der vorigen. Es sind hier ebenfalls die einzelnen Füllungen nach steigender Chlorkonzentration, die einzelnen Versuche wieder in der Reihenfolge, in der sie gemacht wurden, angeführt. Wir sehen hier im Einklang mit dem oben (S. 554) Erwähnten, dass k in dem Masse abnimmt, wie das Gasgemenge über Schwefelsäure steht und nach mehrern Tagen bis ungefähr auf den Wert zurückgeht, der mit dem vorbehandelten Chlor erreicht wurde, z. B. bei der oben schon erwähnten Füllung 5 (Versuch Nr. 5 und 6), wo das Gas acht Tage im Gasometer gestanden hat. Die beiden Versuche von Füllung 6, die gleich grosse Werte von k geben, wurden unmittelbar hintereinander angestellt.

Ferner ersehen wir aus dieser Tabelle, dass ein anfänglicher Zusatz von Chlorwasserstoff keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Die Versuche von Füllung 1 und 2, bei denen infolge der Herstellung des Chlorknallgases durch Elektrolyse jede von den S. 548 erwähnten Verunreinigungen ausgeschlossen war, zeigen, dass die Versuchsresultate nicht durch diese Verunreinigungen in weitgehender Weise gestört sein können.

Es sind das mit Ausnahme eines einzigen stark abweichenden, sämtliche Versuche, die in der geschilderten Weise von einer bestimmten Zeit ab angestellt wurden. Bei Füllung 6 und 7 wurde auch der Wasserstoff gründlich mit Schwefelsäure getrocknet, während er bei den übrigen Füllungen in grossen Blasen durch eine nur einige Zentimeter hohe Schicht Schwefelsäure strich. Diese Füllungen hatten also sicher einen höhern Wasserdampfgehalt als 6 und 7, trotzdem ist der Wert von k bei diesen Füllungen gegenüber den übrigen nicht auffallend verschieden. Es hat also Wasserdampf auch keinen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir können uns daher kein Urteil über die Art bilden, in der die Schwefelsäure auf das Chlor einwirkte. Denn diese Einwirkung kann nach dem eben Erwähnten nicht in einem bessern Trocknen des Chlors bestehen, abgesehen davon, dass Bombenchlor nur äusserst geringe Mengen Wasserdampf enthalten kann.

Versuche mit derselben Anfangskonzentration und verschiedenen Reaktionszeiten.

Man sollte nun erwarten, dass auch die einzelnen mit derselben Füllung, also mit derselben Anfangskonzentration angestellten Versuche, bei denen das allmähliche Fortschreiten der Umsetzung mit steigender Reaktionszeit beobachtet wird, eine derartige Übereinstimmung der Werte von $k = \frac{1}{t} \log._{10} \frac{b}{(b-x)}$ zeigen. Das ist aber auch nicht angenähert der Fall.

Tabelle 3.

Nr.	t	x	$10^4 k$
	Füllung 1.		
$a = 37·5$	$b = 36·0$	$[HCl] = 26·5$	
2	10	2·0	23
4	10	2·1	26
3	20	3·9	25
8	60	8·9	21
5	160	18·3	19
6	300	24·4	16
7	760	30·8	11
	Füllung 2.		
$a = 12·8$	$b = 11·9$	$[HCl] = 75·3$	
1	10	0·6	22
2	20	1·2	23
3	40	1·7	17
4	60	2·5	17
9	60	2·1	14
8	100	3·3	14
7	180	5·1	15
5	350	7·0	10
6	800	9·6	09
	Füllung 3.		
$a = 46·8$	$b = 10·0$	$[HCl] = 43·2$	
2	10	0·6	27
3	40	1·6	19
8	60	2·0	16
1	100	2·5	12
6	251	4·7	11
5	860	8·5	09
	Füllung 4.		
$a = 49·7$	$b = 9·3$	$[HCl] = 41·0$	
1	10	0·5	24
4	10	0·4	19
2	60	1·7	15
6	60	1·3	11
3	100	2·1	11
5	200	3·3	10
	Füllung 5.		
$a = 21·0$	$b = 64·0$	$[HCl] = 15·0$	
1	10	2·8	19
3	10	2·7	19
4	10	2·4	17
2	60	11·2	14
5	60	8·2	10
6	60	8·5	10
9	200	17·7	07
7	360	20·0	—
8	810	20·1	—
	Füllung 6.		
$a = 78·3$	$b = 21·7$	$[HCl] = 0$	
1	60	3·6	13
2	60	3·5	13
3	200	7·9	10
4	950	16·8	07
	Füllung 7.		
$a = 26·3$	$b = 73·7$	$[HCl] = 0$	
3	10	6·1	37
8	10	3·7	22
1	60	18·2	20
5	60	16·4	18
7	60	14·6	16
2	100	22·1	15
6	150	24·0	11
11	900	25·3	—
12	1800	26·1	—

Tabelle 4.

Nr.	t	x	$10^4 k$
	Füllung 8[1].		
$a = 96·5$	$b = 3·5$	$[HCl] = 0$	
2	60	0·5	11
4	60	0·6	14
3	200	1·3	10
5	1000	2·9	08
	Füllung 9.		
$a = 75·5$	$b = 24·5$	$[HCl] = 0$	
5	10	1·1	19
2	60	3·7	11
5	60	3·6	11
12	60	3·4	11
1	100	5·4	10
11	100	5·4	11
4	200	8·0	08
7	500	13·9	07
9	500	12·5	07
8	1000	17·9	06
6	1000	19·5	06
10	1500	20·2	05
	Füllung 10.		
$a = 18·4$	$b = 81·6$	$[HCl] = 0$	
3	10	3·3	18
7	10	3·4	18
4	20	5·3	15
1	60	12·6	12
6	60	12·0	12
5	150	17·0	07
	Füllung 11.		
$a = 81·6$	$b = 18·4$	$[HCl] = 0$	
2	60	2·4	10
4	60	2·8	12
1	150	5·1	09
	Füllung 12.		
$a = 48·5$	$b = 51·5$	$[HCl] = 0$	
1	10	2·2	19
2	60	8·6	13
3	60	8·7	13
4	150	14·9	10
5	1120	40·8	06
	Füllung 13.		
$a = 30·2$	$b = 69·8$	$[HCl] = 0$	
1	10	3·5	22
2	60	11·8	13
3	150	21·4	10
4	1020	30·2	—
	Füllung 14.		
$a = 64·8$	$b = 35·2$	$[HCl] = 0$	
5	20	2·4	15
1	30	3·1	13
2	60	5·5	12
3	60	5·6	12
4	100	8·0	11
6	1140	28·7	06
	Füllung 15.		
$a = 71·1$	$b = 28·8$	$[HCl] = 0$	
5	10	1·2	19
7	10	1·2	19
6	60	4·0	11
8	900	21·8	07

Die Tabellen 3 und 4 enthalten eine Zusammenstellung fast sämtlicher Versuche, die von einer bestimmten Zeit ab angestellt wurden. Die Tabelle 4 enthält die Versuche, bei denen das Chlor mit Schwefelsäure vorbehandelt worden war. Der Wasserstoff war bei allen Versuchen von Tabelle 4 und bei den Versuchen von Füllung 6 und 7 von Tabelle 3 unter Anwendung der Gahlschen Waschflasche (siehe S. 548), bei allen übrigen durch Durchstreichen einer ca. 5 cm hohen Schicht Schwefelsäure getrocknet worden. Bei Füllung 1 u. 2 (Tabelle 3) wurde das Chlorknallgas durch Elektrolyse erzeugt (vgl. oben).

[1]) Die Analysen des Reaktionsgemenges wurden bei dieser Füllung mit ca. $^1/_{400}$-norm. Thiosulfatlösung titriert.

Die Versuche wurden bei jeder einzelnen Füllung in der Reihenfolge, in der sie angestellt worden waren, von 1 ab numeriert und sind hier nach wachsenden Reaktionszeiten geordnet, die in Minuten gemessen unter t angeführt sind. Aus den verschiedenen Analysen, die bei jeder Füllung vom reaktionsfähigen Gemenge gemacht wurden, und von denen b zur Berechnung von k verwendet wurde, ist ein Mittelwert bei jeder einzelnen Füllung angegeben.

In Tabelle 3 sehen wir eine Abnahme von k mit dem Fortschreiten der Reaktion, daneben weniger stark mit der Nummer des Versuches, in der Weise, dass die später angestellten Versuche Werte von k ergeben, die gegenüber denen der früher angestellten Versuche von gleicher Zeit im allgemeinen kleiner sind, wie sich schon aus Tabelle 2 für die Versuche von 60 Minuten Dauer ergab. Bei den Versuchen von Tabelle 4, wo das Chlor in der geschilderten Weise vorbehandelt worden war, sehen wir nur mehr eine ausgesprochene Abnahme von k mit t, und sein Wert für 60 Minuten bewegt sich zwischen 10 und 14.

Danach könnte es scheinen, als ob eine Konstante höherer Ordnung, etwa die im vorhinein zu erwartende zweiter Ordnung, besser stimmen würde. Allein eine solche würde, abgesehen davon, dass auch sie ganz bedeutend mit der Zeit fällt, mit den Versuchen von Tabelle 1 völlig unvereinbar sein. Ausserdem ergibt sich aus Betrachtung der Versuche von Tabelle 3 (Füllung 5 und 7) und Tabelle 4 (Füllung 12), wo die Chlorkonzentration während des ganzen Verlaufes der Reaktion gross gegenüber der Wasserstoffkonzentration ist, dass die Reaktion in messbarer Zeit bis zum vollständigen Verschwinden des Wasserstoffs fortschreitet, was schon an und für sich mit einer bimolekularen Reaktion unverträglich wäre.

Man könnte annehmen, dass der gebildete Chlorwasserstoff die Reaktion verzögert, analog wie bei der Bildung von Bromwasserstoff, wo, wie vor kurzem nachgewiesen wurde, eine solche negative Autokatalyse vorliegt[1]). Allein das ist auch unmöglich, denn, wie schon S. 557 gesagt, verzögert anfänglich zugesetzter Chlorwasserstoff die Reaktion nicht, und der Gang von k zeigt sich dementsprechend, wie Tabelle 3 (Füllung 1—5) zeigt, beiläufig in demselben Masse, ob das Reaktionsprodukt schon anfänglich vorhanden war oder nicht.

Um doch einen Einblick in diese rätselhafte Erscheinung zu bekommen, machte ich die Annahme, Chlor sei bis zu einem gewissen Grade aktiv. Worin diese Aktivität besteht, ist schleierhaft und vor-

---

[1]) Vgl. Bodenstein und Lind. Die Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffes aus seinen Elementen. Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 168 (1907).

läufig gleichgültig, aber der Begriff von aktivem und inaktivem Chlor sind uns geläufig aus den photochemischen Untersuchungen. Diese Aktivität klingt nun beim Erhitzen mit Wasserstoff schnell ab, und zwar erscheint es am angemessensten, sich vorzustellen, dass sich der Wasserstoff mit dem aktiven Anteil des Chlors rascher zu Chlorwasserstoff verbindet wie mit dem inaktiven. Dadurch, dass sich die beiden Reaktionen, nach denen Chlorwasserstoff gebildet wird, übereinander lagern, kann der erwähnte Gang der unimolekularen Konstante k zustande kommen. Dadurch, dass ich das Chlor gleichmässig vorbehandelte, erhielt ich ein Chlor von gleichmässiger Aktivität.

Diese Aktivität könnte von einer wenn auch minimalen Bestrahlung bei der Herstellung oder Aufbewahrung des reaktionsfähigen Gasgemenges herrühren. Denn wie ein Experiment ergab, besteht ein derartiger Effekt.

Es wurden mit Füllung 7 drei Reaktionsversuche von zehn Minuten gemacht, zwischen je zweien lag ein Zeitraum von ca. einer Stunde. Zwischen dem ersten und zweiten Versuch wurde das Gemenge im Gasometer durch Abnahme der Umhüllung während vier Minuten dem diffusen Tageslichte ausgesetzt und hierauf wieder verdunkelt. Unmittelbar darauf wurde der zweite Versuch vorgenommen und das reaktionsfähige Gasgemenge wieder analysiert. Es hatte sich durch die Belichtung noch keine messbare Menge Chlorwasserstoff gebildet. Hierauf wurde der dritte Reaktionsversuch vorgenommen.

	a	b	c_1	c_2	x
1.	29·6	70·4	115·27	4·13	2·6
2.	29·9	70·1	110·37	5·37	3·2
3.	29·9	70·1	57·70	2·10	2·4

Wie wir sehen, ist der in Chlorwasserstoff umgewandelte Anteil des Chlors beim zweiten unmittelbar nach der Belichtung vorgenommenen Versuche grösser als beim ersten und dritten. Es liegt also eine wenn auch schwache Einwirkung der Belichtung vor, die zurückgeht, wenn das Gasgemenge im Dunkeln über Schwefelsäure steht, und die darin besteht, dass das reaktionsfähige Gasgemenge unmittelbar nach einer Vorbelichtung beim Erwärmen im Dunkeln rascher reagiert als früher. Allein schon in Anbetracht der geringen Einwirkung einer vier Minuten langen Bestrahlung muss man annehmen, dass die ganz geringe Lichtmenge, die vielleicht trotz der sorgfältigen Verdunklung des Gasometers auf das Gasgemenge einwirken konnte, nicht die Ursache des in Rede stehenden Ganges ist. Ausserdem wurden die Versuche von Füllung 15 Tabelle 4 in der Dunkelkammer vorgenommen. Vor Beginn von Ver-

such Nr. 5 stand das Gasometer schon zwei Stunden im Dunkeln. Wir sehen auch hier denselben Gang von k wie früher.

Man muss also annehmen, dass vielleicht schon ein Teil des Chlors aus einem andern Grunde, wenn es in das Gemenge gebracht wird, aktiv sei. Es wurden noch zwei Wege eingeschlagen, um diese Aktivität zu entfernen.

In Anbetracht einer Mitteilung von Burgess und Chapman[1]), die gefunden hatten, dass auch durch Belichtung photochemisch aktiv gemachtes Chlor durch Behandlung mit wässerigen Salzlösungen die Aktivität verliere, wurde bei Füllung 14 das Chlor von der Bombe durch eine ca. 10%ige Kochsalzlösung und dann erst durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Die Waschflüssigkeiten befanden sich in Gahlschen Waschflaschen (siehe S. 547), die grösser waren als die sonst zur Behandlung von Chlor und Wasserstoff verwendeten. Es ist bei dieser Füllung also das Chlor auch mit Schwefelsäure ausgiebiger wie sonst behandelt worden. Doch wir sehen auch bei diesen Versuchen denselben Gang wie früher.

Tabelle 5.

Füll.	Nr.	$[HCl]$	a	b	c_1	c_2	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
16	1	34·6	38·0	27·4	3·55	47·90	24·3	4·2
	4	34·2	38·6	27·1	7·00	55·70	22·2	4·2
17	2	13·5	67·2	19·3	5·70	29·75	15·1	3·0
	3	13·5	67·2	19·3	7·50	26·30	13·5	3·0
18	1	1·5	60·7	37·8	26·40	27·05	18·8	5·8
	2	1·5	60·7	37·8	36·50	15·13	10·6	5·8
	3	1·5	60·7	37·8	38·90	11·55	8·1	5·8
	5	1·5	61·0	37·5	44·18	9·58	6·0	5·8
19	1	0	62·4	37·6	32·20	17·82	13·4	5·8
	2	0	62·4	37·6	35·00	18·00	12·8	5·8

Endlich habe ich versucht, ein Gasgemenge zu verwenden, welches schon die ersten Stadien der Reaktion durchlaufen hatte, in der Erwartung, dass das aktive Chlor dadurch schon in Chlorwasserstoff umgewandelt sei. Dazu wurde ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor, nachdem es früher die mit Schwefelsäure gefüllte Gahlsche Waschflasche durchströmt hatte, durch ein erwärmtes Porzellangefäss geleitet und so in das Gasometer C, Fig. 1, eingefüllt. Es wurden drei verschiedene Füllungen hergestellt. Die mit ihnen angestellten Versuche von 60 Minuten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Um bei dieser Untersuchung nicht durch zufällige Verunreinigungen gestört zu werden,

[1]) Chem. News **91**, 49 (1905).

wurde das reaktionsfähige Gemenge auf verschiedene Art erzeugt. Bei den beiden zuerst angeführten Füllungen wurde es durch Elektrolyse hergestellt, und zwar bei Füllung 16 an Elektroden von Achesongraphit, bei Füllung 17 Iridiumelektroden. Bei Füllung 18 wurden Wasserstoff und Chlor einzeln in der für die Versuche Tabelle 1 angegebenen Weise in ein Gasometer eingeleitet und dann durch das erwärmte Porzellangefäss in das Gasometer C, Fig. 1, eingefüllt. Die Temperatur des Porzellangefässes war bei Füllung 16 und 18: 235°, bei Füllung 17: 225°. Dem durch Analyse gefundenen x ist das nach der Formel $x = 60 . k$ (mittlere Cl_2-Konzentration) . 2·30 berechnete gegenübergestellt, wo $k = 0{\cdot}0012$ als Mittel der Versuche von Tabelle 1 angenommen wurde. Wir sehen daraus das mit der eben erwähnten Annahme unvereinbare und überhaupt völlig rätselhafte Resultate, dass die Reaktion durch Vorwärmen des reaktionsfähigen Gemenges bedeutend beschleunigt wird. Bei Füllung 18 ist zu bemerken, dass Versuch 1, 2 und 3 unmittelbar hintereinander angestellt wurden, hingegen Versuch 5 erst am folgenden Tage. Es zeigt sich schon bei den ersten Versuchen ein rasches Zurückgehen des Effektes. Bei Versuch 5 ist er schon ganz verschwunden.

Schliesslich habe ich die Einwirkung untersucht, die man erhält, wenn das Chlor für sich vorgewärmt wird.

Es wurde zunächst der Versuch gemacht, die beiden Gase im Reaktionsgefäss selbst zu mischen; dazu wurde ein Gas auf Atmosphärendruck in das Gefäss eingefüllt und so vorgewärmt, dann wurde auf einen bestimmten, aussen ablesbaren Druck evakuiert und das andere Gas auf Atmosphärendruck eingelassen. Dadurch war die Zusammensetzung des Gasgemenges im Innern des Gefässes gegeben. Es wurde zu diesen Versuchen ein Reaktionsgefäss mit zwei Öffnungen verwendet. Die eine hatte dieselbe Lage wie beim Gefäss L, Fig. 1, und diente zum Einfüllen des im Gasometer C, Fig. 1, befindlichen Chlors. Die andere befand sich im Boden des Gefässes und diente zum Einfüllen des in einem andern Gasometer befindlichen Wasserstoffs. Trotzdem so der Wasserstoff immer von unten, Chlor immer von oben eingefüllt wurde, war bei den 60 Minuten dauernden Versuchen ihre Mischung noch nicht genügend gleichmässig geworden, denn die so erhaltenen Resultate waren vollkommen unsicher.

Es wurde daher diese Methode verlassen und die beiden Gase im Gasometer C, Fig. 1, gemischt, das Chlor aber beim Einfüllen in dieses durch ein auf 286° vorgewärmtes Porzellangefäss geleitet. Die mit diesem Gase angestellten Versuche von 60 Minuten sind ebenfalls in

Tabelle 5, unter Füllung 19 angeführt. Wir sehen hier gleichfalls eine auffallende Beschleunigung der Reaktion.

Dieser Effekt steht wieder in einem gewissen Zusammenhang mit neuern photochemischen Untersuchungen, denn wie von Burgess und Chapman[1]) beobachtet wurde, kann das Chlor durch Vorwärmen photochemisch induziert werden, d. h. wird Chlor vorgewärmt und wieder abgekühlt, so verbindet es sich bei der Belichtung rascher mit Wasserstoff als nicht vorgewärmtes. Hier sehen wir, dass vorgewärmtes und wieder abgekühltes Chlor sich unter dem Einfluss der Wärme rascher mit Wasserstoff verbindet als nicht vorgewärmtes, ebenso wie früher S. 561 gezeigt wurde, dass vorbelichtetes Chlorknallgas sich unter dem Einflusse der Wärme etwas rascher vereinigt als nicht vorbelichtetes.

Schliesslich wurde noch der Temperaturkoeffizient der Reaktion ermittelt. Es ist dies das einzige Mal, wo bei den hier geschilderten Versuchen eine andere Temperatur angewandt wurde wie die bisherige von 242·5°, nämlich 258°.

Im Mittel war bei den in Tabelle I angeführten 60 Minuten dauernden Reaktionsversuchen 15·5% des im reaktionsfähigen Gemenge enthaltenen Chlors in Chlorwasserstoff verwandelt. Durch systematisches Probieren wurde nun hier bei dieser höhern Temperatur die Zeit ermittelt, die zu einem gleich grossen Umsatz führt. Es beträgt bei der Temperatur von 258° bei einer Zeit von 30 Minuten der Umsatz 15·7%, es ist also die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung von $258 - 242{\cdot}5 = 15^0$ verdoppelt worden. Daraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient für 10°: $n = 1{\cdot}6$.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Die Initialgeschwindigkeit, mit der sich Chlor und Wasserstoff verbinden, ist der Chlorkonzentration proportional und von der Konzentration von Wasserstoff oder Chlorwasserstoff innerhalb weiter Grenzen unabhängig.

2. Trotzdem ist der Verlauf der Reaktion nicht unimolekular, sondern die Grösse $k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{b}{(b-x)}$ fällt mit dem Fortschreiten der Reaktion.

3. Wird das Chlor vorgewärmt, oder das Gemenge von Chlor und Wasserstoff vorbelichtet, so wird die Chlorwasserstoffbildung beschleunigt.

4. Dasselbe wurde beobachtet, wenn das Gemenge von Chlor und Wasserstoff vorgewärmt wurde.

---

[1]) Proc. chem. Soc. **20**, 1524 (1904).

Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, dass die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu den kompliziertesten Problemen der chemischen Kinetik gehört, und dass es sicherlich noch vieler Arbeit bedarf, bis es zu einem endgültigen Abschluss gediehen ist.

Die Anregung zu dieser Untersuchung wurde mir von Herrn Prof. Nernst gegeben. Die Arbeit wurde im physik.-chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt. Während der Vorversuche wurde ich von dem seinen Schülern und der Wissenschaft zu früh durch den Tod entrissenen Geheimrat Jahn in liebenswürdigster Weise gefördert. Bei den weitern Versuchen wurde ich von Herrn Prof. Bodenstein in Rat und Tat auf das entgegenkommendste unterstützt. Allen erwähnten Herren möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Über Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten und Daniellketten mit festen Elektrolyten.

Von

M. Katayama.

(Mit 9 Figuren im Text.)

Nachdem in den letzten Jahren die elektromotorischen Kräfte der geschmolzenen Salze vielfache Bearbeitung gefunden haben, und im Vergleiche hierzu das Verhalten der festen Elektrolyte weniger berücksichtigt wurde, habe ich auf Veranlassung von Rich. Lorenz eine Erweiterung unserer Kenntnisse in dieser Hinsicht angestrebt. Abgesehen von ältern Arbeiten[1]) liegt hierüber aus neuerer Zeit nur die Arbeit von Haber und Tolloczko[2]) vor.

Messmethode.

Wegen des ungeheuer grossen Innenwiderstandes der betreffenden Ketten kann man das gewöhnliche Galvanometer nicht benutzen. Es wurde also ein Elektrometer (Quadrantelektrometer von M. Th. Edelmann in München) als Messinstrument genommen. Nachdem alle Bemühungen, das Instrument ganz symmetrisch einzurichten und den Ausschlag proportional der elektromotorischen Kraft zu erhalten, keinen Erfolg hatten, gelang es endlich, es als Nullinstrument für die Kompensationsmethode zu benutzen. Die Schaltung ist in Fig. 1 genau und in Fig. 2 schematisch gezeichnet.

E ist das Elektrometer, dessen Nadel *N* mit einer Batterie von fünfzig kleinen Akkumulatoren in Serie (*H*) geladen wird. *V* ist ein Graphitwiderstand, um den Faden der Nadel vor Kurzschluss zu sichern, denn wenn eine zufällige Berührung zwischen der Nadel und dem Quadranten stattfindet, so befinden sich die beiden Pole von (*H*) im Kurzschluss, was ein Durchschmelzen des Nadelfadens zur Folge hätte. Der andere Pol von (*H*) ist zur Erde abgeleitet. Die Erdleitung *T* musste

---

[1]) Eine Zusammenstellung der Literatur findet man in Rich. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. III. Halle a. S. 1906.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 407 (1904).

bei den Züricher Verhältnissen im Hofe des Laboratoriums selbst hergestellt werden, da Gas- und Wasserleitungen hier kein konstantes Potential besitzen. K ist ein Akkumulator für die Kompensation, W der Kompensationswiderstand, π ein Westonnormalelement und x die Kette, welche gemessen werden soll. P ist eine Quecksilberwippe, mit der π oder x zur Kompensation eingeschaltet werden kann. P_2 und P_3 sind Wippen, um die Pole von dem Element oder dem Akkumulator K zu wechseln. P_4 ist ebenfalls eine Wippe, mit der entweder das Elektrometer für die Kompensation eingeschaltet werden kann, oder die zwei Quadrantenpaare in Kurzschluss gebracht werden, so dass die Nadel immer den richtigen Nullpunkt zeigt. Ein Quadrantenpaar ist immer nach der Erde geleitet, und deshalb ist das Potential der beiden Paare gleich Null, wenn sie im Kurzschluss sind. S ist die Skala und das Ablesefernrohr.

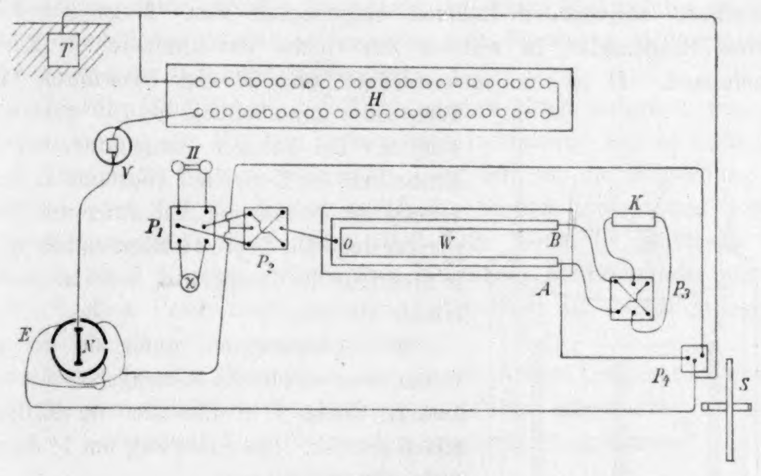


Fig. 1.

Alle Apparate mussten auf Porzellan- oder Paraffinisolatoren gestellt und sorgfältig isoliert werden. Die Wippen wurden (P_1 und P_2) dicht in einen Glaskasten eingeschlossen, in welchem sich Natronkalk zum Trocknen befand. Die Umkippung der Wippen wurde von aussen durch zwei in Gummistöpsel eingeschobene, umgebogene Glasstäbe bewerkstelligt.

In Fig. 2 entsprechen die Punkte A, B, O usw. den Punkten in Fig. 1 mit gleicher Bezeichnung. Auf der schematischen Figur sieht man leicht, dass kein dauernder Strom durch das Element läuft, und

bei allen Schaltungsänderungen durch die Wippen das Element X immer ungeschlossen bleibt.

Um die Temperatur zu ändern, wurde ein Paraffinbad mit elektrischer Heizung benutzt. Die Konstruktion ist aus Fig. 3 zu ersehen. Das doppelte äussere Gefäss A und B besteht aus zwei ineinander gesteckten Bechergläsern von ungefähr drei Litern Inhalt. Die Heizeinrichtung H besteht aus Nickeldraht, der auf einem aus zwei Porzellanplatten und vier Glasstäben aufgebauten Rahmen aufgewickelt war. T ist ein 4 cm breites Reagensglas, in welches das Gefäss der untersuchten Ketten hineinpasst. D ist ein Asbestdeckel und R ein Glasrührer. Die Temperatur kann beliebig bis 150° gesteigert werden. Bei höherer Temperatur, wo die Einstellung der Ketten auf konstante E. M. K. schnell ist, konnte die Änderung der Temperatur ungefähr 5° pro 10 Minuten betragen; je niedriger die Temperatur, desto langsamer musste sie sein.

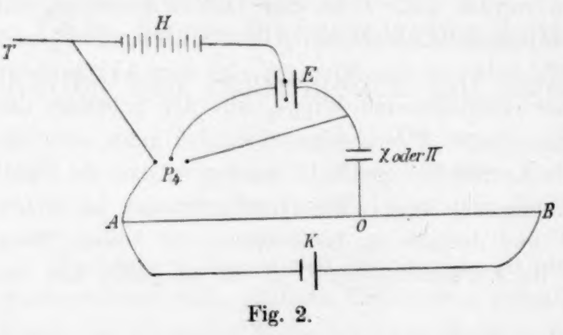


Fig. 2.

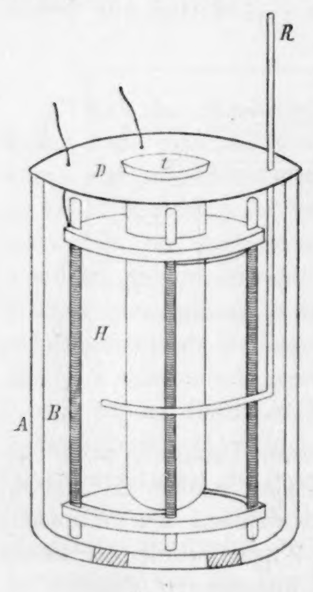


Fig. 3.

Für Temperaturen unterhalb der gewöhnlichen wurde das Kettengefäss mit dem äussern Gefäss t in Eis oder im Kältegemisch gekühlt. Die Änderung um 1° dauert dann 10—20 Minuten.

Es wurde ein Kontrollexperiment ausgeführt, um zu untersuchen, ob ein Unterschied der Temperatur innerhalb und ausserhalb der Kette vorhanden ist. Der hierzu konstruierte Apparat war ganz ähnlich dem in Fig. 7. Anstatt des dort vorhandenen Bleibromids wurde ein dünnes Thermometer mit Asbest umwickelt, in den Schenkel eingesteckt. Eine kleine Menge Brom befand sich im gekrümmten Teil des Rohres, so dass der ganze Aufbau vollständig demjenigen der Ketten glich, und hier das Ther-

mometer an Stelle des Elektrolyten stand, also die Temperatur dort gemessen wurde, wo dies für die spätern Versuche erforderlich war.

Die Heizungsschnelligkeit war dieselbe wie bei den wirklichen Messungen der Ketten.

Inneres Thermometer	17	25	35	50	58	64	68	74	80	95	99	117°
Äusseres Thermometer	17	25	35	50	60	66	70	75	80	95	99	117°
Δ	0	0	0	0	−2	−2	−2	−1	0	0	0	0

Der Unterschied im Intervall zwischen 60 und 75° rührt sicher von der Abkühlung her, welche das in diesem Intervalle siedende Brom hervorruft. Bei den Messungen von Ketten mit Brom wurde daher immer darauf geachtet, dass keine merkbare Menge flüssigen Broms bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes in dem Apparate verbleibt.

Die Ablesung wurde immer nach der Ausschaltung beider Pole des Heizstromes gemacht. Über 80° hatte der Heizstrom gewöhnlich keinen Einfluss auf den Ausschlag des Elektrometers; aber bei gewöhnlicher Temperatur, wo der Widerstand des festen Elektrolyten noch um ein beträchtliches grösser ist, machten sich Störungen vielleicht durch elektrostatische Induktion bemerkbar.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers hängt natürlich von dem Nadelpotential ab. Mit dem vorhandenen Instrument war es nicht möglich, über 100 Volt zu benutzen. Über 80° ist die Einstellung des Elektrometers für die Ketten mit festen Stoffen prompt und schnell. Der Messungsfehler liegt unter 0·002 Volt. Unter 0° dauert die Einstellung bis 7 Minuten. Wenn zwei Messungen hintereinander mit umgewechselten Polen einen grössern Unterschied als 0·01 Volt zeigten, so wurden sie als ungenau weggelassen.

Die folgenden Messungen bei gewöhnlicher Temperatur wurden, um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, ausgeführt.

Verhältnis des Westonelementes zum Akkumulator:

1. 5668 : 11110 17·3°
2. 5670 : 11110

Verhältnis eines Clarkelementes zum Akkumulator:

1. 7990 : 11110
2. 7980 : 11110

$$\frac{\text{Clarke}}{\text{Weston}} = \frac{7985}{5669} = 1{\cdot}4086.$$

Dieses Clark hat nach einer genauern Messung 1·4327 Volt bei 19°.

$$\text{Clark} = 1{\cdot}4327 + 0{\cdot}00119\,.(19 - 17{\cdot}3) = 1{\cdot}4340,$$
$$\text{Weston} = 1{\cdot}0186 + 0{\cdot}000038\,.(20 - 17{\cdot}3) = 1{\cdot}0187.$$

Daraus berechnet sich das Verhältnis Clark zu Weston gleich 1·4077. Dieser Wert stimmt gut mit der Beobachtung.

Es wurden nun mittels der hier beschriebenen Methode drei Typen von Ketten mit festen Elektrolyten gemessen, nämlich:

1. Amalgamkonzentrationsketten von der Form:

$$(Hg + M)C_1 \mid \text{Elektrolyt} \mid (Hg + M)C_2.$$

2. Chemische Ketten von der Form:

Metall | Elektrolyt | Halogen.

3. Daniellketten von der Form:

Metall I | Elektrolyt I | Elektrolyt II | Metall II.

Der Zweck der Bestimmung von Amalgamkonzentrationsketten mit festen Elektrolyten war ein mehrfacher. Es war ursprünglich beabsichtigt, direkt die unter Nr. 2 angeführten Ketten zu bestimmen. Hierbei zeigte es sich aber, dass die Werte, welche erhalten wurden (übereinstimmend mit den Angaben der ältern Literatur), sehr ungleichmässig waren, und es ergaben sich zwei Fehlerquellen.

Die eine lag in der Messmethode. Es zeigte sich, dass die festen Ketten die Stromstösse der gewöhnlichen Poggendorffschen Kompensationsmethode, ob mit Kapillarelektrometer ausgeführt, ob mit Spiegelgalvanometer, meist nicht auszuhalten vermögen, ohne sich zu polarisieren. Die andere lag aber in Veränderungen, welche in den Ketten selbst vor sich gehen, und über die weiter unten berichtet wird. Hiernach lag die Sache so, dass die Frage auftauchte, ob überhaupt Messungen mit ganz trocknen festen Ketten zu irgend einem sichern Resultat führen können. Um ein klar übersehbares Resultat zu erhalten, wurden die Amalgamketten gemessen. An diesen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit einer richtigen Messmethode theoretisch voraus berechenbare E. K. auch bei Anwendung von festen Elektrolyten zu erhalten. --

I. Amalgamkonzentrationsketten.

Aus chemisch reinem Quecksilber und Blei (von Kahlbaum) wurden drei Bleiamalgame hergestellt:

1.	1·277 %	0·837	g-Mol. im Liter
2.	0·1248 %	0·0818	„
3.	0·0125 %	0·00820	„

Die Konzentrationen sind auf einatomige Moleküle unter Vernachlässigung der Volumenänderung auf 16° berechnet. Zwei Amalgamkon-

zentrationsketten, in denen festes Bleibromid die Rolle des Elektrolyten spielt, wurden aufgebaut (Fig. 4). Ein dünnes, schwer schmelzbares Glasrohr wurde an einem Ende umgebogen. Gut getrocknetes Bleibromid wurde in dem Rohr geschmolzen und unter passender Neigung des Rohrs in einer geraden Schicht B von 2 cm Länge erstarren gelassen. Während es noch etwas warm war, wurden die Amalgame AA in die beiden Enden eingefüllt. Die Ketten sind mit dem Thermometer t in dem 3 cm breiten äussern Gefäss eingeschlossen. Zwei Platindrähte tauchen in das Amalgam als Leiter. In der Kette 1 wurde das konzentrierte Amalgam nach oben gelegt, in der Kette 2 wurde es nach unten gelegt. Die Resultate der Messung sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (siehe die Tabellen am Schlusse dieser Arbeit). Unter „berechnete Werte" stehen die Zahlen aus der bekannten Formel:

$$E = \frac{RT}{2F} \log . \frac{C_2}{C_1}.$$

Fig. 4.

Die beobachteten Werte stimmen mit dem berechneten Werte durch das ganze Intervall der Temperatur innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Es ist hier zum ersten Male die Gültigkeit der Formel von Nernst für Konzentrationsketten in Anwendung auf feste Elektrolyte gezeigt worden, und man kann daraus schliessen, dass der feste Stoff imstande sein muss, die Reaktion umkehrbar bezüglich des Ions einzurichten.

Mit der Kette 2 wurde die oben erwähnte messmethodische Untersuchung vorgenommen. Ein Kapillarelektrometer von stehender Form mit sehr feiner Kapillare wurde als Nullinstrument angewendet. Das Instrument war gegen Westonelemente oder Akkumulatoren bis zu 0·0002 Volt empfindlich. Aber die Amalgamkette konnte man unterhalb der Temperatur von 90° (wo die Kette schon etwas besser leitet) nicht genau messen. Über 90° wurden folgende Resultate erhalten:

Temperatur	beobachtet	berechnet
95°	0·07	0·073
105	0·08	0·075
117	0·079	0·078
127	0·082	0·080
135	0·083	0·081
145	0·084	0·083
155	0·086	0·085

Man kann also über 115° auch mit dem Kapillarelektrometer ziemlich gut messen. Haber und Tolloczko haben tatsächlich ihre Ketten mit festen Stoffen unter Zuhilfenahme eines Kapillarelektrometers bei Temperatur über 145° gemessen. Es wurde auch ein D'Arsonvalsches Galvanometer als Nullinstrument versucht.

$$140^0 \quad 0{\cdot}06 < E < 0{\cdot}1 \text{ Volt}$$
$$155^0 \quad 0{\cdot}08 < E < 0{\cdot}1 \text{ Volt.}$$

Es zeigt sich also, dass das Galvanometer nicht benutzt werden kann. Die Kette wurde hierauf bei 140° durch das Galvanometer kurz geschlossen. Sie gab hierbei einen dauernden Ausschlag von 0·6 mm, entsprechend $3 \,.\, 10^{-8}$ Ampères. Unter Vernachlässigung der Polarisation kann man aus diesem Versuche den innern Widerstand ungefähr schätzen.

$$\text{Innerer Widerstand} = \frac{0{\cdot}082}{3 \,.\, 10^{-8}} = 2{\cdot}7 \,.\, 10^6 \,\Omega \text{ bei } 140^0.$$

II. Chemische Ketten.

Bei den chemischen Ketten, welche nach dem Typus Metall | Metallhalogenid | Halogen aufgebaut waren, zeigte sich eine Reihe von Störungsvorgängen, welche sich in der Kette entwickeln, und die zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht werden mussten. Diese Störungsvorgänge können einerseits zu schwankenden Werten der E. K. führen, und ihr Vorhandensein ist dann bei der elektrometrischen Messung leicht erkennbar. Sie können aber auch die E. K. der Kette dauernd und konstant entstellen, so dass die Messungen zu recht übereinstimmenden Resultaten führen und doch falsch sind. Folgendes Beispiel möge dies letztere erläutern:

Eine Kette Blei | Bleibromid | Brom wurde in der Art, wie dies in Fig. 5 angedeutet ist, aufgebaut. Das äussere Gefäss und die Röhre bestehen aus schwer schmelzbarem Glas. Das Blei und Bleibromid wurden zuerst geschmolzen und dann erstarren gelassen.

Die Messungen ergaben:

Verhältnis der Kettte zum Akkumulator:

1.	6090 : 11110	18·4°.
2.	6110 : 11110	

Verhältnis des Westonelementes zum Akkumulator:

1.	5660 : 11110	18·4°.
2.	5660 : 11110	

Verhältnis der Kette minus Westonelement zum Akkumulator:

1. 420 : 11110 18·4°.

Daraus berechnet man drei Werte für die Kette:

$$\frac{6090}{5660} \cdot 1{\cdot}0187 = 1{\cdot}096 \text{ Volt}$$

$$\frac{6110}{5660} \cdot 1{\cdot}0187 = 1{\cdot}099 \text{ Volt}$$

$$\frac{420}{5660} \cdot 1{\cdot}0187 + 1{\cdot}0187 = 1{\cdot}095 \text{ Volt.}$$

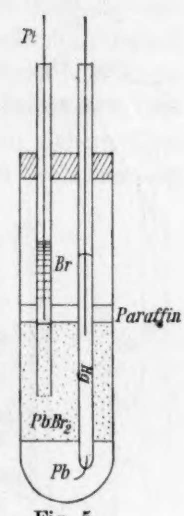


Fig. 5.

Trotzdem diese Werte, wie ersichtlich, recht übereinstimmend sind, sind sie, wie weiter unten gezeigt wird, doch falsch, nämlich um ein beträchtliches zu klein. Man beobachtet die Ursache davon hier sehr deutlich von Auge. Das Brom diffundiert (oder fliesst durch etwaige Kapillarrisse) durch den festen Elektrolyten hindurch, gelangt an die Bleielektrode und übt dort eine Wirkung als Depolarisator aus.

Störungsvorgänge und Versuchsanordnung.

Die Kette Blei | Bleibromid | Brom wurde zuerst ausführlich untersucht. Von über dreissig verschiedenen Formen, welche angewendet wurden, um den störenden Übertritt des Broms von der Anode zur Kathode zu vermeiden, seien hier nur einige erwähnt, um die Vorgänge der Störung näher zu erläutern.

Dieselben sind aus Fig. 6 (1, 2, 3, 4) ohne weiteres ersichtlich. Die Leitungsdrähte waren durchwegs aus Platin. Das Bleibromid wurde in jedem Röhrchen zuerst geschmolzen und dann erstarren gelassen. Bei den nach dem Typus 2 aufgebauten Ketten kamen Kapillarröhren zur Verwendung, in diesen befand sich die Kette. Bei der Kette 3 war die Länge der Bleibromidschicht 19 cm. In der Kette 4 ist kein flüssiges Brom in unmittelbarer Berührung mit dem Bleibromid; der durch das flüssige Brom hindurchgehende Platindraht sollte sich mit Bromdampf sättigen und ist lediglich mit diesem zusammen mit dem Bleibromid in Berührung.

Die Ketten wurden bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Wochen lang beobachtet. Es ergab sich:

Tage	1	2	3	4
1	0·237	0·981	1·305	1·155 Volt
3	0·433		1·328	1·296 „
7	0·686	1·280	1·327	1·324 „
10		1·307	1·329	1·327 „
15	0·871			

Die Ursache, warum die Ketten verschiedene E. K. annehmen, liegt wie schon erwähnt, darin, dass das Brom durch die kleinen Kapillarrisse der erstarrten Bleibromidschicht hindurch bis an die Oberfläche des Bleis gelangt. Es lässt sich dies ganz deutlich feststellen, weil das Brom selbst in kleiner Menge durch seine intensive Farbe nachweisbar ist. Wenn die Quantität des durchgehenden Broms gross ist, so ist die Kette ganz polarisiert, weil das Blei sich nicht schnell genug mit dem Brom zu Bleibromid vereinigen kann.

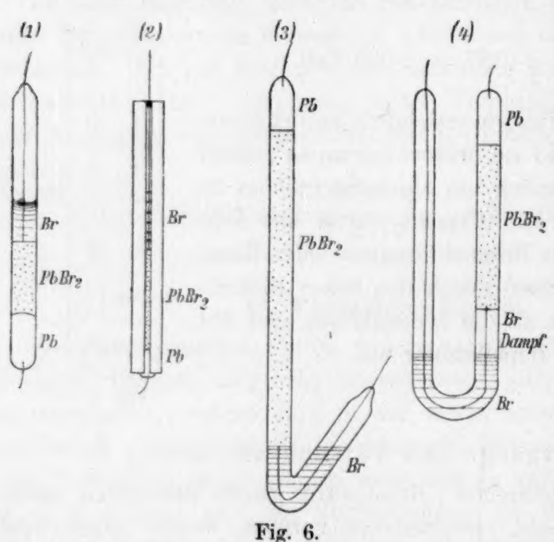


Fig. 6.

Die Kette 1 entspricht diesem Falle und zeigt die geringste Spannung. In der Kapillarform 2 ist die Polarisation etwas geringer, die Kette zeigt eine etwas höhere E. K. In den Ketten 3 und 4 ist der Durchgang des Broms schon sehr weitgehend vermieden, da eine verhältnismässig recht lange Strecke von Bleibromid eingeschaltet ist. Diese Ketten zeigen daher die höchsten E. K., und sind diese Werte, verglichen mit den „definitiven“ Messungen, schon nahezu richtig. Aber auch in diesen Fällen geht das Brom doch allmählich durch; und wenn die Depolarisation auch schon kaum mehr an der E. K. als solche merkbar ist, wird ihre Anwesenheit doch sehr deutlich noch an dem Temperaturkoeffizienten erkannt, wenn die gewonnenen Resultate nach der Formel von Gibbs-Helmholtz mit den thermochemischen Daten verglichen werden.

Es wurde noch eine Anzahl komplizierter Formen konstruiert, um das Durchdringen des Broms zu verhindern. Aber je komplizierter die

Form ist, desto schwieriger wird die Messung. Da das Salz einen nicht unbeträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, entstehen doch immer wieder kleine Risse in diesem. Bei den sehr komplizierten Formen sind die Risse vom Auge besonders in den gekrümmten Teilen deutlich erkennbar. In solchem Falle sind die beiden Pole vollständig voneinander isoliert, so dass selbst die Kompensation mittels des Elektrometers als Nullinstrument nicht mehr genügend anspricht. Es zeigte sich, dass nur ein gerades Stück geschmolzenes Bleibromid, das kürzer als 5 cm ist, bei gewöhnlicher Temperatur einen sichern Kontakt zu halten imstande ist. Silberchlorid und Bromid verhalten sich günstiger. Kadmiumbromid ändert sein Volumen zu stark, und selbst ein kurzes gerades Stück leitet nicht. Silberjodid hat einen stark negativen Ausdehnungskoeffizienten, und das Glasrohr zerspringt beim Abkühlen.

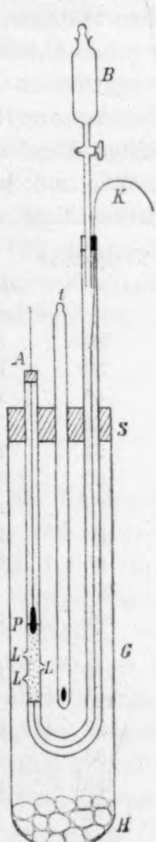


Fig. 7.

Als einfachste und beste Methode, den Durchgang des Broms zu vermeiden, ergab es sich schliesslich, einige Löcher in die Seiten des Glasrohrs zu machen, und den durch diese austretenden Bromdampf durch Kaliumhydroxyd zu absorbieren. Die nach dieser Methode zusammengesetzten Ketten wurden in folgender Weise aufgebaut (Fig. 7). An der Seite eines schwer schmelzbaren Glasrohrs werden drei Blasen in passender Lage ausgeblasen. Bleibromid wird darin eingeschmolzen, und in dem Teile, welcher mit den Blasen versehen ist, erstarren gelassen. Gerade vor dem Erstarren wird ein kleines blankes Bleistück *P*, gut mit einem Platindraht *A* verbunden, in das obere Ende eingetaucht. Da die Schmelzpunkte des Bleis und Bleibromids nicht sehr verschieden sind, so kann man in dieser Weise guten Kontakt bekommen. Hierauf wird das andere Ende des Bleibromids mit einer kleinen Flamme wieder geschmolzen, und der Platindraht *K* möglichst wenig eingetaucht. Nach dem Abkühlen wird das Rohr in der Nähe des Platinendes umgebogen und in einem Korkstöpsel *S* befestigt. Hierauf werden die Blasen mit äusserster Vorsicht und Behutsamkeit ganz leise mit der Feile berührt, eventuell angefeilt, und so die drei Löcher *L* geöffnet; dies muss so vorsichtig geschehen, dass sich dabei das in dem Rohr erstarrte Salzstäbchen sich nicht von den Wandungen des Rohrs ablöst, und also weder hier, noch im Innern des Stäbchens grössere Risse

entstehen. Die Kette mit dem Thermometer *t* wird dann schnell in das Gefäss *G* eingebracht und dieses durch den Kork *S* geschlossen. Das Gefäss *G* ist 3×20 ccm gross und enthält unten Kaliumhydroxydstücke *H* als Trockenmittel und Absorptionsmittel für Bromdampf. Ein kleiner Scheidetrichter *B* mit Brom wird in den Platinschenkel der Kette eingesteckt, und eine kleine Menge Brom wird in den untern gebogenen Teil der Kette zufliessen gelassen. In derartig konstruierten Ketten findet dann keine merkliche Depolarisation an der Bleielektrode durch den Bromdampf statt. Wenn man zuviel Brom einfliessen lässt, so kann es vorkommen, dass Brom bis zum obern Ende der Kette von dem Stäbchen aufgesaugt wird. Aber nach einmaligem Erhitzen und wieder Abkühlen wird die Kette wieder normal, da das Brom dann weggetrieben ist, und das weiter nachkommende durch die Löcher in den äussern Raum entweicht. — Eine derartige Kette zeigte schon am ersten Tage eine E. K. von 1·318 Volt; am zweiten Tage bei 25° 1·329, und bei 105° 1·253 Volt. Die Resultate der Messungen am dritten Tage sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Beobachtete		Berechnete	Δ	
	Steigende Temperat.	Sinkende Temperat.			
20°	1·332				
30	1·330	1·332			
40	1·329				
42		1·322			
54	1·324				
60	1·320	1·322	1·338	—0·018	—0·016
70	1·316		1·332	— 16	
80	1·316	1·320	1·326	— 9	— 5
90	1·310	1·303	1·319	— 9	— 16
100		1·296	1·312		— 16
107	1·288		1·308	— 20	
110		1·278	1·306		— 28
116	1·276		1·302	— 26	
120		1·267	1·299		— 32
127	1·264		1·295	— 31	
130		1·258	1·293		— 35
138	1·262		1·288	— 26	
140		1·247	1·286		— 39
146		1·241	1·282		— 41
148	1·230		1·281	— 51	

Die beobachteten Werte zeigen deutlich eine Änderung der Temperaturkoeffizienten zwischen 60 und 80°. Unter 60° ist der Temperaturkoeffizient ungefähr —0·0002, über 80° ist er im absoluten Werte grösser als

— 0·0006. Da das Brom bei 58° siedet, so sollte in diesem Punkte eine plötzliche Änderung des Temperaturkoeffizienten stattfinden. Die Richtung der Änderung stimmt wenigstens mit der theoretischen Überlegung überein.

Die Werte in der dritten Kolonne sind nach der empirischen Formel 1·338 + 0·00065 (60 — *t*) berechnet; diese wurde später bei den definitiven Versuchen erhalten, die mit Kohlenelektroden ausgeführt wurden, und worüber weiter unten berichtet wird. Die E. K. an Platinelektroden sind immer kleiner als diejenigen an Kohlenelektroden; und zwar umsomehr, je höher die Temperatur ist. Hier liegt also eine zweite Störung vor, die nachdem die erste überwunden war, ebenfalls noch beseitigt werden musste. Die Ursache derselben liegt vermutlich darin, dass Platin schon bei mässiger Erwärmung unter Bildung von Platinbromür angegriffen wird, und demgemäss die Patinelektrode depolarisierend auf das Brompotential einwirkt. Diese Störung wird, wie aus dem Folgenden hervorgeht, noch deutlicher mit Chlor und Platin.

Eine Kette Silber, Silberchlorid, Chlor mit Platin wurde in ähnlicher Weise, wie die mit Bleibromid, hergestellt. Anstatt des Scheidetrichters wurde ein langes, dünnes Glasrohr zur Einleitung des Chlors aus dem Entwickler eingeführt und bis zum gebogenen Teil des Platinschenkels eingeschoben. Das Chlorgas wurde bei 50° langsam durchgeleitet. Die Kette zeigte folgende Spannungen:

nach 2 Stunden 0·355 Volt,
„ 4 „ 0·384 „
„ 9 „ 0·384 „

Dieser Wert ist weit entfernt von dem vermuteten. Mit Kohlenelektroden erhält man 1·11 Volt bei 50°. Nun haben Lorenz und Hauser[1]) gezeigt, dass die E. K. der Knallgaskette gegenüber der freien Energie dieser Reaktion dadurch entstellt ist, dass an den verschiedensten Elektrodenmaterialien, höchstwahrscheinlich auch am Platin, wenn man sie mit Sauerstoff belädt, Autoxydationen stattfinden, und es war daher durchaus naheliegend, anzunehmen, dass sich ähnliche Vorgänge auch an mit Halogenen beladenen Platinelektroden abspielen könnten. Das Platin muss als ein Depolarisator dem Halogenpotential gegenüber angesehen werden. Nach bisher noch nicht publizierten Messungen besitzt Platin mit Platinchlorür beladen ein Potential von + 0·88 Volt bei 25° gegen die Wasserstoffelektrode. Das elektrolytische Potential, d. h. das Potential des Metalls gegen dessen Ion von der Konzentration 1, ist für Silber bei 25° gleich — 0·771 (siehe u.). Die Löslichkeit des

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem 51, 81 (1906).

Silberchlorids bei 25° ist gleich $1{\cdot}4 \,.\, 10^{-5}$. Entsprechend dieser kleinen Konzentration des Silberions, muss das Silberpotential gegen die gesättigte Lösung des Silberchlorids kleiner im absoluten Wert sein. Also berechnet sich für die Kette Silber | Silberchlorid gesättigt | Platinchlorür gesättigt Platin bei 25° die E. K.

$$E = -0{\cdot}771 + 0{\cdot}059 \log_{10}(1{\cdot}4 \,.\, 10^{-5}) + 0{\cdot}88 = 0{\cdot}395 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist fast gleich wie der oben beobachtete. Natürlich sind bei diesem Vergleiche der Temperaturunterschied von 25° und das Flüssigkeitspotential vernachlässigt. Es dürfte sonach ziemlich sicher sein, dass im obigen Falle Platinchlorür durch Lokalaktion an der Elektrode gebildet wird, und dass man es schliesslich mit einer Kette $Ag \mid AgCl \mid PtCl_2 \mid Pt$, anstatt mit der Kette $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ zu tun hat. Nach Analogie kann man hieraus schliessen, dass auch die beobachteten Depolarisationen an der Brom-Platinelektrode von der Bildung von Platinbromür herrühren.

Silber | Silberchlorid | Chlor.

Definitive Versuche.

Silberchlorid und Silberdraht wurden als chemisch rein von Kahlbaum bezogen. Das Chlor wurde in kleinem Massstab nach Graebe[1]) aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Das Kaliumpermanganat wurde zuerst mit genug Wasser bedeckt, um den Chlorwasserstoff zurück zu halten. Das Gas wurde ganz langsam ohne Erwärmen entwickelt und zur Trocknung durch zwei kleine Schwefelsäurewaschgefässe geleitet. Die Kette, Fig 8, hat Seitenlöcher und ist in der allgemeinen Konstruktion ähnlich wie die Bleibromidkette, Fig. 7. Der Unterschied ist folgender: Mit dem untern Ende des erstarrten Silberchlorids ist der Silberdraht A in Kontakt gebracht.

In das obere Ende kommt die Chlorelektrode K. Dieselbe ist ein 2 mm dicker, 28 cm langer Stab aus Bogenlichtkohle, der zuerst durch Erhitzen gut getrocknet wurde und mittels des Elektrodenhalters C gehalten wurde und ein wenig in die Schmelze hineinragt. Der Elektrodenhalter ist aus einer dünnen Glasröhre hergestellt, in die durch ein Seitenrohr S das Chlorgas von der letzten Waschflasche W eingeleitet wird. Die Kohle enthält wahrscheinlich Spuren von Verunreinigungen, welche durch Chlor angegriffen werden, und wodurch eine Sättigung der wirksamen Kohlenoberfläche mit Chlor verhindert wird.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 645 (1900).

Dieser Angriff erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, so dass die Elektrode sich zuerst nicht konstant einstellt. Erwärmt man aber bis auf 150° und lässt dann abkühlen, so ist die Elektrode eingestellt. Die definitiven Messungen dieser Kette finden sich in Tabelle 3 (siehe die Tabelle am Schlusse dieser Arbeit) zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ergibt sich der Temperaturkoeffizient im Durchschnitt als konstant, so dass die E. K. dieser Kette zwischen 15 bis 159 nach der empirischen Formel.

$$E_{15 \text{ bis } 159}\ 1{\cdot}130 + 0{\cdot}0006\ (20 - t)$$

berechnet werden kann.

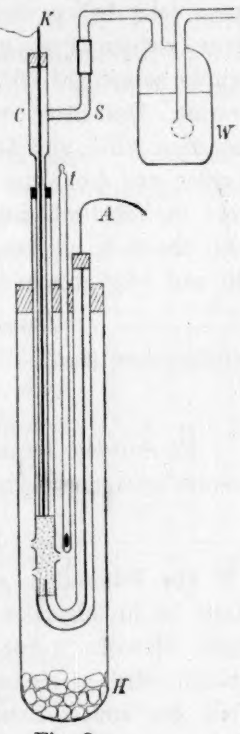


Fig. 8.

Blei | Bleichlorid | Chlor.

Das Blei und das Bleichlorid wurden chemisch rein von Kahlbaum bezogen. Das Bleichlorid wurde vorher im Schwefelsäureexsikkator gut getrocknet. Die Kettenkonstruktion ist ganz gleich wie die der Silberchloridkette. Das Blei wurde im untern Ende des erstarrten Bleichlorids zu einem 0·5 cm dicken Stücke eingeschmolzen, in welches ein Platindraht als Leitungsdraht eingetaucht wurde. Die thermoelektrische Kraft zwischen dem Blei und Platin wurde vernachlässigt, weil sie zwischen 0 und 100° gleich 0·41 Millivolt ist und innerhalb des Beobachtungsfehlers liegt. Die Kette war unterhalb 60° nicht genau messbar, vielleicht wegen des schlechten Kontaktes zwischen der Kohle und dem Bleichlorid. Die Resultate der Messungen dieser Kette sind in Tabelle 4 niedergelegt. Auch hier ergibt sich ein konstanter Temperaturkoeffizient, so dass die E. K. dieser Kette in dem Temperaturintervall zwischen 60 und 155° nach der Formel:

$$E_{60 \text{ bis } 155^0}\ 1{\cdot}581 + 0{\cdot}000'65\ (60 - t)$$

berechnet werden kann.

Blei | Bleibromid | Brom.

Es wurde chemisch reines Bleibromid und Bromid und Brom von Kahlbaum benutzt. Das Bleibromid wurde vorher gut getrocknet, mit

dem Brom wurde keine Trocknung vorgenommen. Die Kette wurde ganz ähnlich wie die Chloridketten hergestellt. Das Seitenrohr (Fig. 8) des Kohlenelektrodenhalters wurde etwas nach unten gebogen, und in diesen gebogenen Teil wurden kleine Mengen Brom eingebracht. Man kann jetzt bei passender Neigung des ganzen Apparates das Brom in ganz kleinen Portionen in den Elektrodenraum bringen. Die Kette wurde zuerst auf 60°, d. h. etwas über den Siedepunkt des Broms erwärmt. Das Brom wird von Zeit zu Zeit eingegossen, bis die E. K. konstant wird, und kein flüssiges Brom im Elektrodenraum sichtbar ist. Leider war die Kette unter 60° nicht genau messbar. Die Messungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der Temperaturkoeffizient ergab sich ebenfalls als konstant, so dass sich die E. K. der Kette zwischen 60 und 162° durch die Formel:

$$E_{60 \text{ bis } 162^\circ} = 1{\cdot}338 + 0{\cdot}00065\,(60 - t)$$

wiedergeben lässt.

III. Daniellketten.

Es wurden ferner einige Ketten nach dem Typus des Daniellelementes zusammengestellt und gemessen.

Blei | Bleichlorid | Silberchlorid | Silber.

Die Materialien waren dieselben wie in den frühern Fällen. Die Kette ist in folgender Weise hergestellt. Ein dünnes, schwer schmelzbares Glasrohr wurde in U-Form gebogen. Gut getrocknetes Silberchlorid wird in einem Schenkel eingeschmolzen und dann im geraden Teile des andern Schenkels erstarren gelassen. Vom obern Ende des letztern Schenkels wird nun getrocknetes Bleichlorid zugesetzt und vorsichtig mit einer kleinen Flamme stufenweise geschmolzen, so dass sich kein Silberchlorid mit der obern Schicht des Bleichlorids mischt. Die Silber- und Bleielektrode sind dieselben, wie schon beschrieben wurde. Die fertige Kette besteht aus einem geraden, festen Teil von ungefähr 6 cm Länge, an einem Ende mit Silberdraht und am andern Ende mit Bleielektrode mit Platinleitungsdraht versehen. Die Kette wurde in das früher beschriebene äussere Gefäss eingeschlossen und gemessen. Die Resultate der Messung sind in Tabelle 6 niedergelegt. Die Kette zeigt einen kleinen Temperaturkoeffizienten, der aber konstant ist, so dass ihre E. K. in dem Temperaturintervall zwischen 23 bis 151° durch die Formel:

$$E_{23 \text{ bis } 151^\circ} = 0{\cdot}480 + 0{\cdot}0001\,(60 - t)$$

wiedergegeben werden kann.

Blei | Bleibromid | Silberbromid | Silber.

Die Materialien sind dieselben wie früher und wurden gut getrocknet. Es wurden zwei Ketten hergestellt. Die eine in ganz gleicher Weise wie die Kette Blei | Bleichlorid | Silberchlorid | Silber. Es bildeten sich in der Kontaktfläche der beiden Salze leicht grosse Risse, was durch vorsichtiges Wiedererhitzen verbessert werden kann, immerhin ist dies eine schwierige und nicht immer sichere Manipulation. Es wurde daher noch eine andere Form angewendet.

Fig. 9. Silberbromid wurde zuerst in einem Rohr geschmolzen und mit einer Silberelektrode versehen. Nach der Abkühlung kann man durch Zerbrechen der Glaswand ein hartes Stäbchen von Silberbromid A mit dem Silberdraht (5) erhalten. Dieses Stäbchen wird in ein etwas breiteres Glasrohr hineingesteckt, worin sich das Bleibromidpulver R und darunter ein Stück blank geschabtes Blei befinden. Das Ganze ist zwischen zwei Fiberplatten mit einer kleinen Schraubeneinrichtung zusammengepresst. In dem Zentrum der Platten findet sich je ein Loch, durch welches der Silberdraht A zu einem Ende und der Platinleitungsdraht C zum andern Ende geführt sind. Der ganze Apparat ist 10×3 cm gross, es ist in dem äussern Gefäss eingeschlossen und mit Kaliumhydroxyd als Trocknungsmittel versehen.

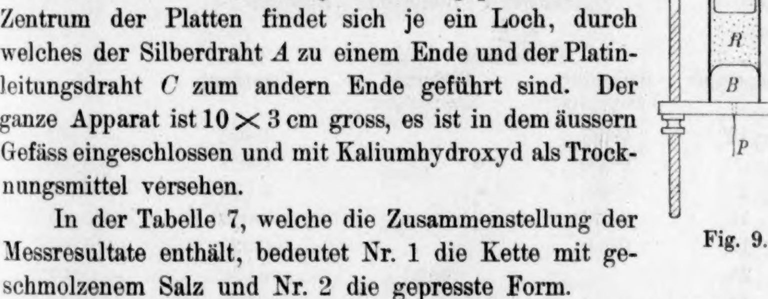


Fig. 9.

In der Tabelle 7, welche die Zusammenstellung der Messresultate enthält, bedeutet Nr. 1 die Kette mit geschmolzenem Salz und Nr. 2 die gepresste Form.

Auch diese Kette zeigt einen konstanten Temperaturkoeffizienten, so dass sich die E. K. zwischen 20 und 145° durch die Formel:

$$E_{20 \text{ bis } 145^0} = 0{\cdot}342 + 0{\cdot}00025\,(20 - t)$$

wiedergeben lässt.

Silber | Silberchlorid | Silberbromid | Silber.

Die Materialien und die Kettenkonstruktion sind dieselben wie vorige Ketten vom Danielltypus. Die Kette besteht also aus je 3 cm langen, erstarrten Schichten von Silberchlorid und -bromid, mit Silberdraht in beiden Enden.

Die Resultate sind in Tabelle 8 zusammengestellt, die E. K. dieser Kette ist innerhalb der Versuchsfehler gleich Null. In der Tabelle ist der Silberchloridpol als positiv bezeichnet.

Die E. K. der im vorstehenden gemessenen chemischen Ketten, wie der Daniellketten, zeigen einen so regelmässigen Verlauf mit der Temperatur und haben sich mit einer entsprechend genügenden Genauigkeit bestimmen lassen, dass es möglich ist, dieselben vom Standpunkte der Thermodynamik aus zu behandeln und auf Grund der Formel von Gibbs-Helmholtz einen Vergleich mit den thermochemischen Daten durchzuführen. Dies soll in einer besondern Mitteilung ausgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1906/07 und im Sommersemester 1907 im Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Richard Lorenz sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die Anregung zu derselben und seine freundliche Hilfeleistung während ihrer Ausführung.

Tabelle 1.

Amalgamketten. Kette I.

—Amalgam 1 | Bleibromid | Amalgam 2+.

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	E. K. Beobachtet Sinkende Temperatur	E. K. Berechnet	Δ
— 10°	0·027		0·026	+ 0·001
0	0·030		0·027	+ 0·003
+ 10	0·030		0·028	+ 0·002
15	0·030		0·029	+ 0·001
16	0·030		0·029	+ 0·001
25		0·031	0·030	+ 0·001
30	0·032		0·030	+ 0·002
35		0·032	0·031	+ 0·001
40	0·032		0·031	+ 0·001
45		0·032	0·032	± 0·000
50	0·034		0·032	+ 0·002
55		0·032	0·033	— 0·001
60	0·035		0·033	+ 0·002
65		0·033	0·034	— 0·001
70	0·035		0·034	+ 0·001
75		0·035	0·035	± 0·000
80	0·036		0·035	+ 0·001
85		0·035	0·036	— 0·001
90	0·037		0·036	+ 0·001
100		0·037	0·037	± 0·000
110	0·039		0·038	+ 0·001
120		0·039	0·039	± 0·000
130	0·040		0·040	± 0·000

Tabelle 2.

Amalgamketten. Kette II.

—Amalgam 1 | Bleibromid | Amalgam 3+.

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	E. K. Beobachtet Sinkende Temperatur	E. K. Berechnet	Δ
— 10°	0·051		0·052	— 0·001
0	0·054		0·054	± 0·000
+ 10	0·055		0·056	— 0·001
15	0·057		0·057	± 0·000
16	0·059		0·058	+ 0·001
20		0·058	0·058	± 0·000
25	0·061		0·059	+ 0·002
30		0·060	0·060	± 0·000
35	0·061		0·061	± 0·000
40		0·062	0·062	± 0·000
45	0·064		0·063	+ 0·001
50		0·063	0·064	— 0·001
55	0·066		0·065	+ 0·001
60		0·067	0·066	+ 0·001
65	0·069		0·067	+ 0·002
70		0·069	0·068	+ 0·001
75	0·070		0·069	+ 0·001
80		0·071	0·070	+ 0·001
85	0·072		0·071	+ 0·001
90		0·072	0·072	± 0·000
95	0·073		0·073	± 0·000
100		0·074	0·074	± 0·000
110	0·075		0·076	— 0·001
120		0·078	0·078	± 0·000
130	0·080		0·080	± 0·000

Tabelle 3.

Chemische Ketten. Silberchloridkette.

Temperatur	Steigende Temperatur	Sinkende Temperatur	Berechnet	Δ
15°		1·132	1·133	— 0·001
20	1·130		1·130	0·000
25		1·128	1·127	+ 0·001
30	1·122		1·124	— 0·002
35		1·119	1·121	— 0·002
40	1·118		1·118	0·000
45		1·115	1·115	0·000
50	1·110		1·112	— 0·002
55		1·111	1·109	+ 0·002
60	1·104		1·106	— 0·002
70	1·100		1·100	0·000
75		1·100	1·097	+ 0·003

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	Sinkende Temperatur	E. K. Berechnet	Δ
80°	1·099		1·094	+ 0·005
85		1·096	1·091	+ 0·005
90	1·086		1·088	— 0·002
95		1·086	1·085	+ 0·001
100	1·086		1·082	+ 0·004
105		1·082	1·079	+ 0·003
110	1·086		1·076	+ 0·010
115		1·072	1·073	— 0·001
120	1·070		1·070	0·000
125		1·068	1·067	+ 0·001
130	1·067		1·064	+ 0·003
135		1·060	1·061	— 0·001
140	1·055		1·058	— 0·003
150	1·048		1·052	— 0·004
159	1·044		1·047	— 0·003

Die Werte der vierten Kolonne sind nach der empirischen Formel berechnet:

$$E = 1{\cdot}130 + 0{\cdot}0006\,(20 - t) \text{ Volt.}$$

Tabelle 4.

Chemische Ketten.			Bleichloridkette.	
40°	1·59			
50	1·59			
60	1·580		1·581	— 0·001
65		1·58		
70	1·573		1·575	— 0·002
75		1·568	1·571	— 0·003
80	1·568		1·568	0·000
85		1·562	1·565	— 0·003
90	1·568		1·562	+ 0·006
95		1·556	1·558	— 0·002
100	1·562		1·555	+ 0·007
105		1·549	1·552	— 0·003
110	1·555		1·549	+ 0·006
115		1·539	1·545	— 0·006
120	1·548		1·542	+ 0·006
125		1·537	1·539	— 0·002
130	1·543		1·536	+ 0·007
135		1·532	1·532	0·000
140	1·536		1·529	+ 0·007
145		1·522	1·526	— 0·004
155		1·515	1·519	— 0·004

Die Werte der vierten Kolonne sind nach der empirischen Formel berechnet:

$$E = 1{\cdot}581 + 0{\cdot}00065\,(60 - t) \text{ Volt.}$$

Tabelle 5.

Chemische Ketten. Bleibromidkette.

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	E. K. Beobachtet Sinkende Temperatur	E. K. Berechnet	Δ
25°		1·33		
35		1·33		
55		1·335		
60	1·341		1·338	+ 0·003
65		1·334	1·335	— 0·001
70	1·335		1·332	+ 0·003
75		1·329	1·329	0·000
80	1·331		1·325	+ 0·006
85		1·318	1·322	— 0·004
90	1·320		1·319	+ 0·001
95		1·310	1·316	— 0·006
100	1·314		1·312	+ 0·002
105		1·302	1·309	— 0·007
110	1·309		1·306	+ 0·003
115		1·300	1·303	— 0·003
120	1·303		1·299	+ 0·004
125		1·293	1·296	— 0·003
130	1·295		1·293	+ 0·002
135		1·287	1·290	— 0·003
140	1·287		1·286	+ 0·001
145		1·280	1·283	— 0·003
150	1·282		1·280	+ 0·002
155		1·273	1·277	— 0·004
162	1·267		1·272	+ 0·005

Die Werte der vierten Kolonne sind nach der empirischen Formel berechnet:

$$E = 1{\cdot}338 + 0{\cdot}000\,65\,(60 - t) \text{ Volt.}$$

Tabelle 6.

Daniellketten: $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$.

23°	0·485		0·484	+ 0·001
30		0·48		
35	0·482		0·483	— 0·001
40		0·48		
45	0·481		0·482	— 0·001
50		0·48		
55	0·481		0·481	0·000
60		0·482	0·480	+ 0·002
65	0·479		0·480	— 0·001
70		0·480	0·479	+ 0·001
75	0·479		0·479	0·000
80		0·478	0·478	0·000

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	E. K. Beobachtet Sinkende Temperatur	E. K. Berechnet	$\varDelta$
85°	0·477		0·478	— 0·001
90		0·478	0·477	+ 0·001
95	0·477		0·477	0·000
100		0·475	0·476	— 0·001
105	0·476		0·476	0·000
110		0·475	0·475	0·000
115	0·475		0·475	0·000
120		0·473	0·474	— 0·001
125	0·474		0·474	0·000
130		0·471	0·473	— 0·002
135	0·473		0·473	0·000
140		0·470	0·472	— 0·002
145	0·469		0·472	— 0·003
151	0·469		0·471	— 0·002

Die Werte der vierten Kolonne sind nach der empirischen Formel berechnet:

$$E = 0{\cdot}480 + 0{\cdot}0001\,(60 - t)\ \text{Volt}.$$

Tabelle 7.

Daniellketten: *Pb* | $PbBr_2$ | *AgBr* | *Ag*.

Temp.	E. K. Beobachtet Nr. 1. Steig. Temp.	Nr. 1. Sink. Temp.	Nr. 2. Steig. Temp.	Nr. 2. Sink. Temp.	E. K. Berechnet	$\varDelta$			
20°	0·337				0·341	— 4			
25			0·336		0·340			+ 4	
30	0·343	0·341			0·339	— 4	+ 2		
35			0·336		0·337			— 1	
40		0·339			0·336		+ 3		
42	0·343				0·336	+ 7			
45			0·334		0·335			— 1	
50		0·337			0·334		+ 3		
55			0·333		0·332			+ 1	
60	0·335	0·335			0·331	+ 4	+ 4		
65			0·332		0·330			+ 2	
70	0·330	0·331		0·328	0·329	+ 1	+ 2		— 1
75			0·331		0·327			+ 4	
80	0·324	0·326		0·324	0·326	— 2	0		— 2
85			0·329		0·325			+ 4	
90	0·324	0·322		0·320	0·324	0	— 2		— 4
95		0·320	0·327		0·322		— 2	+ 5	
100	0·320			0·318	0·321	— 1			— 3
105			0·326		0·320			+ 6	
110	0·318	0·316		0·317	0·319	— 1	— 3		— 2
115			0·322		0·317			+ 5	

Danielketten: *Pb* | $PbBr_2$ | *AgBr* | *Ag*.

Temp.	E. K. Beobachtet Nr. 1. Steig. Temp.	Sink. Temp.	Nr. 2. Steig. Temp.	Sink. Temp.	E. K. Berechnet	Δ		
120°	0·316	0·314		0·317	0·316	0	−2	+1
125				0·316	0·315			+1
130				0·313	0·312			+1
140				0·311	0·311			0
145				0·311	0·310			+1

Die Werte der sechsten Kolonne sind nach der empirischen Formel berechnet:

$$E = 0{\cdot}342 + 0{\cdot}00025\,(20 - t)\ \text{Volt}.$$

Tabelle 8.

Daniellkette: *Ag* | *AgCl* | *AgBr* | *Ag*.

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	Sinkende Temperatur
15°	0·000	
20		+0·002
25	−0·002	
30		0·000
35	0·000	
40		+0·003
45	0·000	
50		0·000
55	−0·001	
60		+0·001
65	0·000	
70		+0·001
75	+0·001	
80		0·000

Temperatur	E. K. Beobachtet Steigende Temperatur	Sinkende Temperatur
85	+0·001	
90		0·000
95	+0·002	
100		0·000
105	+0·001	
110		0·000
115	+0·001	
120		+0·001
125	+0·001	
130		+0·001
135	+0·001	
140		+0·002
157	+0·002	

Zürich, Laboratorium für physikalische Chemie
und Elektrochemie am eidg. Polytechnikum.

Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Antimon".

Von

Ernst Cohen und J. Olie.

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

1. Die Untersuchungen über das explosive Antimon, die der eine von uns[1]) mit den Herren Ringer, Collins und Strengers vor einigen Jahren veröffentlichte, wurden mit folgenden Worten eingeleitet: „Seitdem Berzelius (1841) den Begriff der Allotropie in die Wissenschaft eingeführt hat, sind zahlreiche Fälle dieser Art bekannt geworden, wenige aber wurden eingehend studiert. Schlägt man die ältere Literatur über diesen Gegenstand nach, so fällt es auf, dass man sich des öftern damit begnügt hat, aus ziemlich oberflächlichen Beobachtungen Schlüsse auf das Vorhandensein einer Allotropie zu ziehen, die bei tieferem Eindringen in den Sachverhalt kaum standhalten dürften..." Diese Worte sind ganz speziell anwendbar auf eine Mitteilung von F. Hérard, die 1888 unter der Aufschrift: „Sur l'antimoine amorphe" in den Pariser Comptes rendus erschien[2]). „M. Hérard a réussi à obtenir directement la modification allotropique de l'antimoine, signalée par M. Gore et résultant de la décomposition par la pile d'un chlorure, bromure au iodure d'antimoine. Après quelques essais infructueux, il a chauffé l'antimoine au rouge sombre dans un courant d'azote; on observe un dégagement de vapeurs grisâtres qui se condensent sous forme d'une poudre grise et ténue sur les parois du tube de verre qui termine l'appareil: „Cette poudre présente au microscope l'aspect de petites sphères réunies en chapelet, comme l'arsénic amorphe de Bettendorf; elle contient 98·7 pour 100 d'antimoine.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 1 (1904); **50**, 291 (1904); **52**, 129 (1905).

[2]) Compt. rend. **107**, 420 (1888). Der Aufsatz wird als ein „Extrait" bezeichnet. Soweit wir in Erfahrung bringen konnten, ist eine ausführlichere Mitteilung nicht erschienen.

„Sa densité à 0° est de 6·22, tandis que celle de l'antimoine cristallisé est comprise, d'après Isidore Pierre, entre 6·725 et 6·737.

„La fusion de l'antimoine amorphe se produit vers 614° (le point de fusion a été pris avec le pyromètre électrique de M. L. Carpentier), tandis que l'antimoine cristallisé fond vers 440°.

„Si l'on considère maintenant que la sublimation dans un courant d'hydrogène ou dans le vide ne donne que des résultats négatifs et que la présence de l'azote semble nécessaire, ne peut-on pas admettre que ce gaz n'agit pas seulement comme gaz inerte, mais qu'il se forme un azoture d'antimoine qui, en se décomposant dans les parties moins chaudes du tube, abandonne l'antimoine amorphe?"

2. Es ist diese äusserst kurze und in hohem Masse die Kritik herausfordernde Abhandlung, auf welcher sich die in die meisten Handbücher der Chemie übergegangene Mitteilung stützt, dass das Antimon in einer amorphen Modifikation auftreten kann, die sich nach dem beschriebenen Verfahren gewinnen lässt. Während Hérards Schlüsse von einigen Autoren[1]) ohne weiteres mitgeteilt worden sind, sind sie von andern wohl nicht akzeptiert worden[2]); eine Wiederholung der von ihm beschriebenen Versuche, die zur Feststellung des Tatbestandes auf dem so dürftig bearbeiteten Gebiete der Allotropie unumgänglich nötig erscheint, wurde bisher nicht vorgenommen.

3. Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche war, uns ein Urteil zu bilden über die Richtigkeit von Hérards Beobachtungen. Eine derartige Untersuchung erschien uns um so wünschenswerter, als Hérard (siehe unsere nachstehende Abhandlung über das amorphe Wismut) eine ähnliche (kurze) Mitteilung über „amorphes Wismut" veröffentlicht hat, deren Ergebnisse gleichfalls kritiklos in die meisten chemischen Handbücher übergegangen sind.

---

[1]) Vgl. z. B. Lebeau in Moissans Traité de Chimie minérale **2**, 14 (1905).

[2]) Schenk erwähnt in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie **3**, dritte Abteilung, 574 (1907) Hérards Versuche gar nicht. Stock und Siebert, Ber. d. d. Chem. Ges. **38**, 3837 (1906), bemerken in ihrer Arbeit über die Modifikationen des Antimons in einer Fussnote: Hérard erhielt durch Destillation von Antimon in einem Stickstoffstrom ein graues Pulver, das nach seiner Ansicht eine neue Modifikation des Antimons darstellte, wie er durch Bestimmung des Schmelzpunktes (614°) und der Dichte (6·22) bewiesen zu haben meint. Auch er glaubte der Tradition, dass der Schmelzpunkt des Antimons bei ca. 430° liege. Die Dichte fand er wohl wegen eines Oxydgehaltes des verwendeten Antimons zu gering, auch aus der Analyse geht hervor, dass seine vermeintliche neue Modifikation Oxyd einschloss". Obwohl sich aus dieser Auseinandersetzung der Standpunkt von Stock und Siebert ergibt, haben diese Autoren selbst keine Versuche angestellt, um Hérards Beobachtungen zu kontrollieren.

Ferner erschien uns (worauf bereits in der dritten Abhandlung über das explosive Antimon hingewiesen wurde) diese Untersuchung erwünscht, um eventuell feststellen zu können, ob ein Zusammenhang existiert zwischen der von Hérard beschriebenen Modifikation und den früher von uns untersuchten allotropen Formen dieses Metalles.

Die benutzten Materialien.

4. Da Hérard in seiner Mitteilung nichts über die von ihm verwendeten Stoffe sagt, und die von ihm beschriebenen Erscheinungen der Gegenwart gewisser Verunreinigungen zugeschrieben werden könnten, haben wir in dieser Richtung die peinlichste Sorgfalt betrachten zu müssen geglaubt.

Das von uns verwendete Antimon stammte von Kahlbaum (vgl. Antimon-Kahlbaum) und enthielt nur 0·02 % Verunreinigungen.

Die benutzten Gase wurden einem weiter unten beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen, und wo es nötig war, wurde näher untersucht, ob sie tatsächlich frei von Sauerstoff waren, bzw. nur geringe Spuren dieses Gases davon enthielten. Eine Verunreinigung durch dieses Gas war speziell ins Auge zu fassen, da Hérard bei seinen Versuchen über das „amorphe Wismut“, wobei er dieselbe Methode als beim „amorphen Antimon“ anwandte, sein schliesslich erhaltenes Präparat mit nicht weniger als 3·8 % Wismuttrioxyd verunreinigt fand.

Versuche mit Wasserstoff.

5. Wir leiteten einen Strom von reinstem Wasserstoff über reinstes Antimon (siehe oben), das in einem Verbrennungsrohr aus schwerschmelzbarem Glase über zwei bis drei Porzellanschiffchen verteilt war. Dieses Rohr, das 2 m lang war und ein Lumen von 2 cm hatte, konnte mittels zweier Gasöfen auf Rotglühhitze gebracht werden.

Der Wasserstoff wurde aus 10 %iger Natronlauge auf elektrolytischem Wege (mit Nickelelektroden) gewonnen[1]).

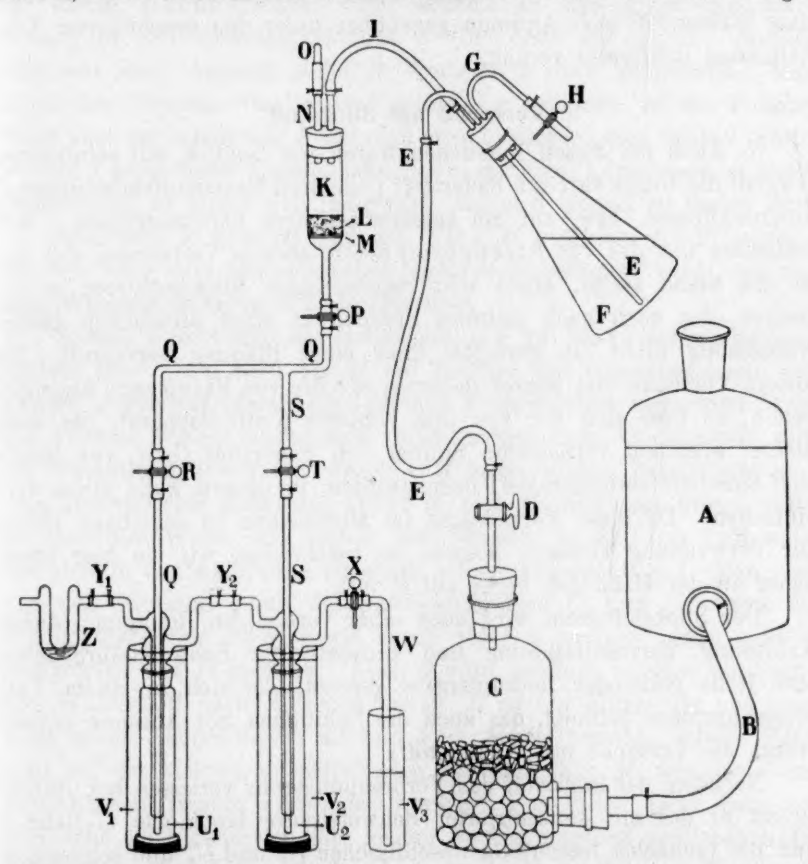
Der Gasstrom durchfloss zur Druckregulierung eine längere, enge Glaskapillare, sodann zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Spiralgaswaschflaschen und trat dann in das Verbrennungsrohr ein.

Hier wurde er zunächst über eine 75 cm lange, auf Rotglut erhitzte Rolle aus Rotkupfergaze geleitet, sodann über die das Antimon

[1]) Wir benutzten dabei den Apparat, der in den Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin von Ernst Cohen und P. van Romburgh, Leipzig 1906, S. 25, abgebildet ist.

enthaltenden Porzellanschiffchen. Das aus dem zweiten Gasofen hervorragende Ende der Röhre wurde gekühlt mittels eines von Leitungswasser durchströmten Kühlers aus dünnem Kompositionsrohr, womit wir das Verbrennungsrohr umwickelt hatten.

Am Ende des Rohres war, zur Beobachtung des Gasstromes, ein kleines, mit konzentrierter Schwefelsäure beschicktes *U*-Rohr einge-



schaltet. Sämtliche Kautschukverbindungen waren mit Ligaturen versehen und mit einer Schicht Gummi arabicum bedeckt, um einer Diffusion vorzubeugen.

Zunächst wurde der Wasserstoffstrom in Gang gesetzt und die Kupferspirale zur Rotglut erhitzt. Nachdem der Gasstrom während einer Stunde den Apparat durchspült hatte, und wir uns davon überzeugt hatten, dass reiner Wasserstoff dem *U*-Rohr entströmte, wurden die Schiffchen erhitzt, zuerst schwach, dann stärker und schliesslich auf

Rotglut. Der Versuch wurde während fünf Stunden fortgesetzt. Dabei liess sich feststellen, dass das in den Schiffchen geschmolzene Metall seine spiegelnde Oberfläche ganz unverändert beibehielt; auch bildete sich auf der Röhrenwand, selbst an den stark gekühlten Stellen keinerlei Anflug.

6. Diese Versuche bestätigen somit Hérards Mitteilung (S. 589), dass Wasserstoff sich Antimon gegenüber unter den geschilderten Verhältnissen indifferent verhält.

Versuche mit Stickstoff.

7. Auch bei diesen Versuchen waren wir bemüht, mit peinlichster Sorgfalt die Gegenwart von Sauerstoff (Stickstoff-Sauerstoffverbindungen) auszuschliessen, bzw. auf ein äusserst Geringes herabzudrücken. Wir bedienten uns des von Strengers[1]) beschriebenen Verfahrens, das uns in den Stand setzte, einen sehr regelmässigen Stickstoffstrom zu erzeugen, der auch nach mehrern Stunden in einer alkalischen Indigweisslösung nicht die geringste Spur einer Bläuung hervorruft. Da unsere Versuche viel kürzer dauerten als die von Strengers beschriebenen, so liess sich der von ihm benutzte Kontrollapparat, der dazu diente, eventuell vorhandene Spuren von Sauerstoff (bzw. von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen) nachzuweisen, in unserm Falle etwas vereinfachen. Da diese Vorrichtung im allgemeinen in derartigen Fällen zur Verwendung kommen könnte, so beschreiben wir sie hier etwas näher an der Hand der Figur auf S. 591.

Der Stickstoffstrom wird nach einer vorläufigen Reinigung (durch Kalilösung, Ferrosulfatlösung und konzentrierter Schwefelsäure) über eine Rolle glühender Rotkupfergaze geleitet, die sich in einem Verbrennungsrohre befindet, das auch die Schiffchen mit Antimon enthält (vergl. die Versuche mit Wasserstoff).

Nachdem der Stickstoff das Verbrennungsrohr verlassen hat, durchströmt er das mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte U-Rohr Z und die (zunächst leeren) Gaswaschflaschen U_1 und U_2 und schliesslich das Rohr W, das in V_3 unter Wasser mündet.

Die Flaschen U_1 und U_2 sind an ihrem untern Ende mit Bleiplatten beschwert, so dass man sie in den mit Wasser gefüllten Glaszylindern V_1 und V_2 untergetaucht halten kann. Dieser Wasserverschluss beugt einem eventuellen Eindringen von Spuren Luft durch den Flaschenhals vor. Zum Füllen der Flaschen V_1 und V_2 mit alkalischer Indigweisslösung unter völligem Luftabschluss verfährt man folgendermassen:

[1]) De explosieve Platinametalen. Dissertation, Utrecht 1907.

In einen Erlenmeyerkolben gibt man 13 g Natriumbisulfit, die in 100 ccm Wasser gelöst sind; man kühlt die Lösung unter der Wasserleitung und setzt nun 5 g Zinkstaub und 3 g ungelöschten Kalk zu, der mit etwas Wasser verrieben wurde. Nachdem die Mischung während einiger Minuten geschüttelt worden ist, saugt man die Lösung auf einem Buchnerschen Filter schnell ab und giesst die klare Lösung in den Erlenmeyerkolben F (500 ccm) der Figur. Sodann wird aus dem Apparat $ABCD$ Wasserstoff in F eingeleitet. Man lüftet den Pfropfen von F und bringt 1 g Indigotin in die Flasche. Wird jetzt der Inhalt von F während etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt (der bei J angebrachte Quetschhahn, der in der Figur fortgelassen ist, bleibt geschlossen), so bildet sich Indigweiss, das sich schnell zu Boden setzt.

Nun wird F gestürzt und der Hahn H geöffnet; die Flüssigkeit, die sich über dem kristallinischen Indigweiss befindet, wird jetzt von dem Wasserstoff durch GH fortgedrückt.

Sodann wäscht man das Indigweiss in F 15- bis 20 mal mit heissem Wasser aus. Dazu wird bei H ein Trichter mit Gummischlauch aufgesetzt, J geöffnet (damit die Luft aus F entweichen kann) und durch den Trichter Wasser eingegossen. Nach mehrmaligem Umschütteln wird die Waschflüssigkeit wieder durch GH fortgedrückt. Zuletzt gibt man eine konzentrierte Kalilösung (1 : 1) in den Trichter und bringt diese, in derselben Weise wie vorher das Wasser, in F. Das Indigweiss löst sich in der Kalilösung zu einer gelben Flüssigkeit auf. Man lässt nun den Stickstoff durch die Gaswaschflaschen U_1 und U_2, durch die Röhren QRQ und STS, sowie durch $PMLK$ strömen; dann wird X geschlossen und O geöffnet. Auch J wird geöffnet, so dass ein Strom von Wasserstoff nach K gehen kann. L ist ein Filter, der aus einer 1 cm hohen Baumwolleschicht und 1 cm Asbest besteht. Dieses Filter liegt auf der kleinen, durchlöcherten Porzellanplatte M, wie sie in den Goochschen Tiegeln verwendet werden. Das Filter dient dazu, die alkalische Flüssigkeit von den letzten Spuren ungelöst gebliebenen Indigblaus zu befreien. Ist die Luft in der beschriebenen Weise aus den Apparaten verdrängt, so stürzt man die Flasche F in der Weise, dass die Indigweisslösung nach K (dieses kleine Rohr hat ein Lumen von 2 cm) gedrückt werden kann. Öffnet man P, T und X, während R verschlossen bleibt, so fliesst die klare, hellgelbe Lösung in die Waschflasche U_2. Nun wird T geschlossen, und man lässt während einiger Stunden den Stickstoffstrom durch U_1 und U_2 streichen. Bildet sich keine Spur von Indigblau in U_2, so wird durch Öffnen von R auch U_1 gefüllt. Darauf verschliesst man R.

Bleibt nun die Lösung in U_1 auch nach längerm Durchleiten von Stickstoff vollkommen unverändert (die zweite Flasche U_2 dient eigentlich nur dazu, um U_1 gegen das Eindringen von Spuren Luft von der Seite X her zu schützen), so kann man den Versuch anfangen, d. h. man kann zum Erhitzen des Antimons in der Verbrennungsröhre schreiten.

Nach dreistündigem Erhitzen des Antimons auf Rotglut in unserm Gasraum blieb die Oberfläche des geschmolzenen Metalls vollständig spiegelnd; auch an den gekühlten Stellen des Verbrennungsrohres war irgend ein Anflug nicht zu sehen.

8. Aus diesem Versuch dürfen wir schliessen, dass die von Hérard beschriebene Erscheinung bei Verwendung eines möglichst von Sauerstoff (bzw. von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen) befreiten Stickstoffstromes nicht eintritt.

9. Obwohl durch obige Versuche unsere Untersuchung gewissermassen ihren Abschluss erreicht hatte, haben wir dennoch geglaubt, nachforschen zu müssen, welchen Ursachen das Zustandekommen der von Hérard beschriebenen Erscheinungen zugeschrieben werden könnte.

10. Wie bereits oben betont wurde, hat er nichts über das von ihm benutzte Verfahren zur Gewinnung des Stickstoffs mitgeteilt. Da die Darstellung dieses Gases aus Ammoniumnitrit, Ammoniumsulfat und Kaliumchromat für Laboratoriumszwecke wohl die meist gebräuchliche war, so haben wir untersucht, welche Erscheinungen eintreten, wenn man das in dieser Weise dargestellte Gas ohne vorherige Reinigung auf erhitztes Antimon einwirken lässt. Dazu schalteten wir unsere Reinigungsapparate (also auch die erhitzte Kupferspirale) aus und leiteten das Gas ohne weiteres über das geschmolzene Metall, das sich im Verbrennungsrohr befand. Jetzt traten sofort die von Hérard beschriebenen Erscheinungen ein: an den gekühlten Stellen der Verbrennungsröhre bildete sich ein metallischer Anflug auf der Röhrenwandung, sowie eine graue, pulverige Masse, die schön ausgebildete Kristalle von Sb_2O_3 enthielt.

Da unser (jetzt unreiner) Stickstoff neben Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und Spuren Luft Ammoniak enthielt, glaubten wir, die Erscheinung so deuten zu müssen, dass sich zunächst Sb_2O_3 bildet, das teilweise sublimiert, teilweise aber von dem Ammoniak zu metallischem Antimon reduziert wird. Aber auch das sublimierte Sb_2O_3 könnte an den wärmern Stellen des Rohres durch Reduktion metallisches Antimon bilden und in dieser Weise zu der Bildung einer grauen Masse führen.

11. Zur Kontrolle erhitzten wir reines Sb_2O_3 im trocknen NH_3-Strom. Die Trocknung fand in zwei U-förmigen, mit Calciumoxyd be-

schickten Röhren statt. Tatsächlich trat jetzt in kurzer Zeit, und zwar bei ziemlich niedriger Temperatur, ganz dieselbe Erscheinung ein, die Hérard beschrieben hat. Das Ammoniak wird dabei vollständig aufgenommen, und aus dem Verbrennungsrohre entweicht reiner Stickstoff.

12. Dass Hérard ein sehr unreines Produkt erhalten hat, ergibt sich schon aus seinen Analysenzahlen: Man findet daraus, dass seine „neue Modifikation" nicht weniger als 3·8 % Trioxyd enthält.

13. Dass seine Schlüsse, die auf den Schmelzpunkt der „neuen Modifikation" fussen, falsch sind, ist schon von Stock und Siebert (siehe Fussnote S. 592) betont worden. Der von ihm gefundene Schmelzpunkt 614° ist nahe demjenigen der kristallinischen, bei allen Temperaturen stabilen Modifikation (630·5°).

14. Auf die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, die scheinbar ohne spezielle Fürsorgen zur Vermeidung von Fehlern durch Lufteinschlüsse ausgeführt worden sind, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden.

15. Wir können denn auch aus dem jetzt vorhandenen Material schliessen, dass Hérard tatsächlich nichts anderes in Händen gehabt hat als diese allbekannte Form des Metalls, die er durch Oxydation und darauf folgende Reduktion aus dem Metall gewonnen hat; dieselbe war indes in hohem Masse durch nicht reduziertes Trioxyd verunreinigt.

Zusammenfassung.

a. Da das von Hérard beschriebene Verfahren zur Darstellung eines „amorphen Antimons" in hohem Masse die Kritik herausforderte, wurden die von ihm beschriebenen Versuche einer Nachprüfung unterzogen.

b. Dabei stellte sich folgendes heraus: Benutzt man reines Antimon, sowie reinen Stickstoff (praktisch frei von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen), so treten die von Hérard beschriebenen Erscheinungen nicht ein.

c. Wird der benutzte Stickstoff nicht sorgfältigst gereinigt, so lassen sich die betreffenden Erscheinungen reproduzieren.

d. Das von Hérard als „amorphes Antimon" beschriebene Material ist nichts anderes als die allbekannte, bei allen Temperaturen stabile Modifikation des Antimons, die mit mehr oder weniger Antimontrioxyd verunreinigt ist; es ist somit als spezielle Modifikation des Antimons zu streichen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im Oktober 1907.

Physikalisch-chemische Studien über das sogenannte „amorphe Wismut".

Von

Ernst Cohen und J. Olie.

Einleitung.

1. Nachdem wir (siehe unsere vorstehende Abhandlung) nachgewiesen hatten, dass das (1888) von **Hérard** beschriebene „amorphe Antimon" nichts anderes ist, als die allbekannte, bei allen Temperaturen stabile Form dieses Metalles, und dass die von ihm beschriebenen Erscheinungen auf Verunreinigungen seiner Materialien zurückzuführen sind, lag es auf der Hand, auch **Hérards** Untersuchungen über das „amorphe Wismut" zu wiederholen.

Hérard[1]) schrieb in seiner äusserst kurzgefassten Mitteilung darüber folgendes: „En appliquant au bismuth la méthode dont je m'étais servi pour obtenir l'antimoine amorphe, j'ai réussi à préparer le bismuth amorphe.

Le bismuth pur cristallisé est chauffé au rouge vif dans un courant d'azote pur; des vapeurs verdâtres s'élèvent au dessus de la nacelle et sont entrainées dans les parties moins froides[2]), où elles se condensent sous forme d'une poussière grisâtre. Vue au microscope cette poussière présente la forme de petites sphères réunies en chapelets, semblables à celles de l'antimoine et de l'arsenic amorphes.

De même que pour l'antimoine, la présence de l'azote est nécessaire; des courants d'autres gaz, tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone, ne m'ont donné aucun résultat. Les chiffres de mes analyses sont 99·5 à 99·7 pour 100 de bismuth; en prenant la moyenne, nous trouvons 99·6 pour 100 de bismuth. Les 0·4 pour 100 qui restent sont de l'oxygène.

En effet, si nous chauffons la poudre grisâtre dans un courant d'hydrogène, elle perd 0·4 pour 100 de son poids et il se forme une quantité d'eau correspondante.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 293 (1889).

[2]) Muss wohl heissen: moins chaudes.

Cette poudre est donc un mélange de bismuth et d'oxyde de bismuth. Ce fait pourrait expliquer le point de fusion, qui est de 410° au lieu de 247° pour le bismuth cristallisé; mais il ne suffit pas pour expliquer la densité trouvée, qui est de 9·483, la densité d'un mélange de bismuth et d'oxyde correspondant à la poudre grise étant de 9·665. Il est donc probable que nous avons affaire à du bismuth amorphe.

L'état extrême de division dans lequel le bismuth amorphe se trouve le rend plus sensible aux réactifs que le bismuth cristallisé. Ainsi, dans l'acide azotique, l'attaque est tellement rapide qu'il disparaît instantanément."

2. Aus dieser Mitteilung lässt sich schon ohne weiteres ersehen, dass die von Hérard benutzten Stoffe nicht rein waren. Der Sauerstoff (eine einfache Umrechnung ergibt, dass Hérards Endprodukt, das er als „amorphes Antimon" anspricht, nicht weniger als 3·8% Wismuttrioxyd enthielt) kann entweder dem verwendeten Gas entstammen, dem Metalle selbst oder beiden. Dass Wismut, das ohne spezielle Fürsorgen hergestellt wird, oxydhaltig ist, liegt auf der Hand, da ja die (1893) von Ditte und Metzner ausgeführten Untersuchungen dies deutlich bewiesen haben[1]).

Ferner liegt die Vermutung nahe, dass das Wismut noch andere Verunreinigungen enthielt, da der Schmelzpunkt des reinen Metalls bei etwa 270° liegt[2]), während Hérard dafür 247° angibt.

Da auch die Bestimmung des spezifischen Gewichts ohne weitere Fürsorgen gemacht wurde (so dass Lufteinschlüsse nicht ausgeschlossen sind), kann den betreffenden Zahlen kein besonderer Wert beigelegt werden.

Experimentelles.

3. Wir können uns jetzt kurz fassen, da wir nach genau derselben Methode, die in unserer Abhandlung über das sogenannte „amorphe Antimon" beschrieben wurde, das Wismut untersucht haben.

Hierbei ergab sich, dass reines Wismut (in etwa 10 g des Metalls liessen sich keine fremden Metalle nachweisen) beim Erhitzen in reinem Wasserstoff ganz unverändert bleibt.

Das nämliche ist der Fall, wenn man (praktisch) Sauerstoff — (bzw. Stickstoff-Sauerstoff) — freien Stickstoff verwendet. Wird der Stickstoff nicht sorgfältig gereinigt, so treten die von Hérard beschriebenen Erscheinungen ein. Die nähere Untersuchung ergab dann (vgl.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 389 (1893).

[2]) Callendar, Phil. Mag. (5) **48**, 519 (1899) Ref.; Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 639 (1900).

unsere vorstehende Abhandlung über das sogenannte „amorphe Antimon“), dass die von Hérard beschriebenen Erscheinungen dem Vorhandensein von Sauerstoff- (bzw. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen) und Ammoniak zuzuschreiben sind, wobei wir noch bemerken, dass Bi_2O_3 beim Erhitzen spielend von NH_3 zu Metall reduziert wird.

Das bei der Beschreibung unserer Versuche über das sogenannte „amorphe Antimon“ Gesagte lässt sich hier, mutatis mutandis, ohne weiteres auf das „amorphe Wismut“ anwenden.

Zusammenfassung.

a. Da das von Hérard beschriebene Verfahren zur Darstellung eines „amorphen Wismuts“ in hohem Masse die Kritik herausforderte, wurden die von ihm beschriebenen Versuche einer Nachprüfung unterzogen.

b. Dabei stellte sich folgendes heraus: Benutzt man reines Wismut, sowie reinen Stickstoff (praktisch frei von Sauerstoff, bzw. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen), so treten die von Hérard beschriebenen Erscheinungen nicht ein.

c. Wird der benutzte Stickstoff nicht sorgfältigst gereinigt, so lassen sich die betreffenden Erscheinungen reproduzieren.

d. Das von Hérard als „amorphes Wismut“ beschriebene Material ist nichts anderes als die allbekannte Form des Wismuts, die mit mehr oder weniger Wismuttrioxyd verunreinigt ist; es ist somit als spezielle Modifikation des Wismuts zu streichen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium im Oktober 1907.

Die Unabhängigkeit der Oberflächenspannung der schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitshäuten von ihren Dicken.

Von

G. Bakker.

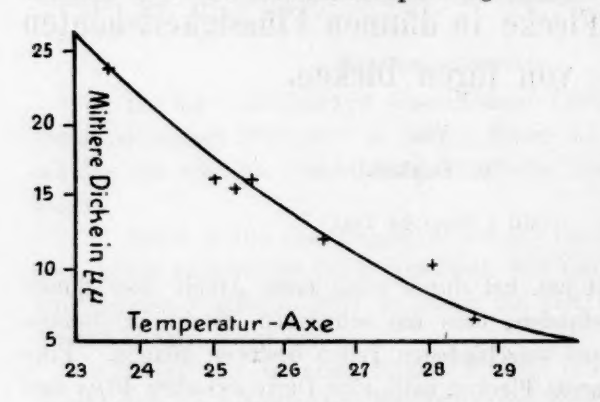
(Mit 1 Figur im Text.)

E. S. Johonnott jun. hat durch seine erste Arbeit über dünne Flüssigkeitshäute[1]) gefunden, dass die schwarzen Flecke in dünnen Flüssigkeitslamellen aus verschiedenen Teilen bestehen können. Eine erste Serie von schwarzen Flecken hatte eine Dicke zwischen $40\mu\mu$ und $12\mu\mu$. War die Atmosphäre des Raumes, in welchem die Flüssigkeitshäutchen gebildet werden, nicht genügend gesättigt, so erhielt er eine Schicht von ca. $6\mu\mu$. In einer zweiten Arbeit[2]) hat Johonnott seine Untersuchung mit Hilfe eines Interferometers von Michelson fortgesetzt. Um eine Dicke zu erhalten, welche mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden könnte, stellte er in einem langen Messingkasten 221 Seifenwasserhäute her, parallel hintereinander[3]). Es zeigte sich, dass sowohl die schwarze Haut erster Ordnung, als auch die der zweiten Ordnung keine konstante Dicke hatte. Die Temperatur in dem Messingkasten variierte denn auch z. B. bei der ersten Serie seiner Beobachtungen zwischen 23·5 und 28·7°. Macht man von dieser Serie eine graphische Darstellung für die mittlere Dicke der Lamellen, so erhält man Fig. 1. Bei genauer Beobachtung mit dem Mikroskop konnte der Verfasser oft fünf verschiedene Stufen des schwarzen Fleckes unterscheiden. Johonnott mass auch die Oberflächenspannung nach der Methode der Kapillarwage und fand, dass sie beim Auftreten

[1]) Phil. Mag. (5) **47,** 501 (1899).
[2]) Phil. Mag. (6) **11,** 746—753 (1906).
[3]) Vgl. Beiblätter, Ann. der Phys. **31,** 732 (1907).

sowohl des ersten wie des zweiten schwarzen Fleckes keine Änderung erfuhr.

Die Beobachtungen von Johonnott lehren also, dass, ebenso wie bei den Untersuchungen von Reinold und Rücker, die schwarzen Teile von ca. $10\mu\mu$ der durch sie betrachteten Lamelle im Gleichgewicht sein können mit den dickern sichtbaren Teilen, auch verschiedene Stufen eines schwarzen Flecks untereinander im Gleichgewicht sind, während also die Oberflächenspannung überall denselben Wert hat. Für diese letzte Tatsache, dass nämlich die Spannung in einer Flüssigkeitslamelle unabhängig von ihrer Dicke ist, wollen wir eine einfache Erklärung geben. Wir können nämlich zeigen, dass bei einer bestimmten Temperatur eine ebene Kapillarschicht eines bestimmten Körpers, welche ausschliesslich durch die homogenen Phasen von Dampf begrenzt wird[1]), immer auf dieselbe Weise konstruiert ist. Es ist gleichgültig, ob die Kapillarschicht die freie Oberfläche einer grossen Flüssigkeitsmasse oder die beiden Seiten einen schwarzen Fleck von $6\mu\mu$ begrenzt: immer ist eine ebene Kapillarschicht einer bestimmten Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur dasselbe Ding. Hieraus geht wieder hervor 1., dass in einem Punkt der Symmetrieebene, welche einen schwarzen Fleck parallel ihrer Oberfläche in zwei symmetrische dünnere Lamellen zerteilt, die Densität denselben Wert haben muss, wie die Dichte der Flüssigkeit, und 2., dass ein schwarzer Fleck niemals dünner werden kann, als ca. das Dreifache einer Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.



Wir betrachten mit Young den hydrostatischen Druck in einem Punkt der Kapillarschicht in jeder Richtung als die Differenz zwischen dem thermischen Druck Θ (repulsive force von Young) und der Kohäsion (force of cohesion). In einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht hat der hydrostatische Druck p_1 denselben

[1]) Ich meine hiermit, dass die Kapillarschicht sich nicht gegen einen andern Körper anschmiegen soll, z. B. gegen eine feste Wand.

Wert als der Dampfdruck[1]). Wird nun die Kohäsion durch S_1 dargestellt, so hat man also:

$$p_1 = \Theta - S_1. \tag{1}$$

Betrachtet man weiter mit Young, Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals den thermischen Druck Θ als eine Grösse, welche unabhängig von der Richtung ist, welche allein abhängt von der Densität in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht, so ist also S_1 ebenso kraft Gleichung 1 eine Funktion der Densität, denn p_1 ist eine Konstante. Die nämliche Eigenschaft kann aber auch für die Kohäsion in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht bewiesen werden. Ist nämlich V das Potential der Attraktionskräfte zwischen den Volumenelementen des betrachteten Agens, μ das thermodynamische Potential und ϱ die Densität in einem Punkt der Kapillarschicht, so besteht die Beziehung[2]):

$$V + 2a\varrho = \mu_1 - \mu, \tag{2}$$

wo μ_1 den Wert des thermodynamischen Potentials in der homogenen Dampfphase darstellt. Da nun μ eine Funktion von ϱ ist, so wird auch V eine Densitätsfunktion. Bedeutet S_2 die Kohäsion in einer Richtung parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist weiter[3]):

$$\frac{1}{2} V\varrho = -S_2, \tag{3}$$

und hieraus geht hervor, dass auch S_2 eine Densitätsfunktion ist, und deshalb wird auch der hydrostatische Druck p_2 in derselben Richtung eine solche. Ob man also einen Punkt betrachtet in einer Kapillarschicht, welche die Oberfläche einer grossen Flüssigkeitsmasse begrenzt, oder z. B. einen Punkt in dem schwarzen Fleck zweiter Ordnung von Johonnott, wenn nur in beiden Punkten die Densitäten denselben Wert haben, und μ_1 in beiden Fällen gleichwertig sind, so haben die Grössen

$$p_1, \quad p_2 \quad \text{und} \quad V$$

ebenso denselben Wert. Die Grösse μ_1 stellt den Wert des thermodynamischen Potentials in der dampfförmigen Phase dar und hat also in den beiden Fällen denselben Wert, wenn nur sowohl die grosse

---

[1]) G. Bakker, Ann. d. Phys. [4] **20**, 40 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 171 (1900). — Ann. d. Phys. [4] **20**, 49 (1906). Statt dieser Gleichung kann man sich auch unmittelbar bedienen der Differentialgleichung: $d\Theta = -\varrho dV$.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 12 (1904).

Flüssigkeitsmasse, wie die schwarzen Flecke durch reinen Dampf begrenzt werden. Betrachten wir nun die Kapillarschicht als einen stetigen Übergang zwischen zwei Densitäten, so kann man sie betrachten als eine Reihe von Phasen. Jede Phase ist bestimmt durch ihre Densität und die hydrostatischen Drucke p_1 und p_2. Da nun in beiden Fällen ϱ, p_1 und p_2 gleichzeitig denselben Wert haben, sind auch korrespondierende Phasen (Phasen gleicher Densität) untereinander gleich[1]), d. h. die beiden Kapillarschichten sind kongruent. Denken wir uns nun, dass ein schwarzer Fleck bestehen könnte aus zwei Kapillarschichten, welche einander berührten[2]), so ist es sofort klar, dass das Potential V in einem Punkt einen andern Wert haben würde, wie in dem korrespondierenden Punkt einer Kapillarschicht, welche eine „grosse" Flüssigkeitsmasse begrenzt. Eine solche Lamelle wäre deshalb nicht stabil und kann nicht bestehen. Die kleinste Dicke einer „Flüssigkeitslamelle" ist also grösser wie das Zweifache einer Kapillarschicht, denn zwischen den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, muss sich immer noch eine Quantität Flüssigkeit (homogene Phase) befinden.

Sollen die zwei betreffenden Kapillarschichten keinen Einfluss aufeinander ausüben, so muss der Abstand zwischen ihren innern Seiten wenigstens den Wert der „Attraktionssphäre" haben, und da dieser von derselben Grössenordnung ist als die Dicke der Kapillarschicht, können wir also sagen, dass die Dicke der Kapillarschicht ca. ein Drittel der Minimaldicke einer Lamelle ist. Die Beobachtungen

---

[1]) Unter Anwendung der Potentialfunktion $-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$ sehen wir das auch auf die folgende Weise ein. Wählen wir nämlich diese Funktion für die Kräfte zwischen den Volumenelementen, so ist die Kohäsion S_1 in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht:

$$S_1 = \frac{V^2}{4a} - \frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2.$$

Deshalb
$$p_1 = \Theta - \frac{V^2}{4a} + \frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2.$$

Da nun p_1 eine Konstante ist, und Θ und V Densitätsfunktionen sind, so ist es auch $\left(\frac{dV}{dh}\right)^2$. Weiter ist: $\frac{dV}{dh} = \frac{dV}{d\varrho}\frac{d\varrho}{dh}$; $\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)^2$ ist also ebenso eine Densitätsfunktion.

[2]) Hiermit ist gemeint, dass die Kapillarschichten mit den Flächen grösster Densität gegeneinander liegen sollen.

von Johonnott geben für diese letzte Dicke rund 6 $\mu\mu$. Die Dicke der Kapillarschicht ist deshalb ca. 2 $\mu\mu$.

Für die Dicke der Kapillarschicht bei Äther habe ich die Formel:

$$h = \left(\frac{6{\cdot}014}{\sqrt{1-m}} - 4{\cdot}93\right)\mu\mu$$ [1]

abgeleitet, wo m das Verhältnis zwischen der betreffenden Temperatur und der kritischen Temperatur darstellt. Das gibt bei $T = \frac{1}{2} T_k$ oder $m = \frac{1}{2}$: $h = 3{\cdot}57\ \mu\mu$.

Wäre Wasser gleichförmig mit Äther, was aber nicht der Fall ist, denn Wasser hat associierende Molekeln bis 230° (van Laar), so würde man bekanntlich für das Verhältnis der Dicken ihrer Kapillarschichten bei übereinstimmenden Temperaturen das Verhältnis der Kubikwurzeln aus den molekularen kritischen Volumina oder den Ausdrücken:

$$\sqrt[3]{\frac{T_k}{p_k}}$$

nehmen können. Man erhält:

$$\frac{h_{\text{Äther}}}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{236}{151} = \text{rund } 1{\cdot}5.$$

Man würde also für Wasser bei $T = \frac{1}{2} T_k$ oder $t = 46^0$ erhalten:

$$h = \frac{3{\cdot}6}{1{\cdot}5} = 2{\cdot}4\ \mu\mu.$$

Da es nun nicht wahrscheinlich ist, dass bei niedrigen Temperaturen die Grössenordnung der betrachteten Grösse für Wasser sich durch Bildung von Doppelmolekeln ändert, so glaube ich, dass meine Formel für h genügend in Übereinstimmung ist mit den Beobachtungen von Johonnott.

Bei den obigen Betrachtungen haben wir die Bedingung gemacht, dass die Kapillarschicht mit einer Seite an den Dampf grenzen soll, während sie nicht beeinflusst werden mag durch das Kräftefeld eines fremden Körpers. In der Nähe einer festen Wand haben wir selbstverständlich ganz andere Bedingungen.

In dieser Zeitschrift[2]) habe ich die Bildung der schwarzen Flecke

[1]) Ann. d. Physik [4] **17**, 499 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 346 (1905).

in dünnen Flüssigkeitshäutchen erklären wollen durch die Verschwindung von Phasen, welche für sich allein labil sein würden. Aus obigen Betrachtungen folgt nun aber, dass die schwarzen Flecke dicker sind als das Zweifache der Kapillarschicht, und wir können die Bildung der schwarzen Flecke nicht anders deuten als eine Folge örtlicher Abnahme der Oberflächenspannung durch stärkere (örtliche) Verdampfung, wodurch die Kapillarschicht ringsum der betreffenden Stelle eine Spannung erhält, welche grösser ist als in dem betreffenden Punkt. Dadurch wird die betreffende Stelle dünner und wohl einfach hierdurch, dass örtlich ein wenig von der homogenen Phase der Flüssigkeit weggezogen wird. Auf diese Weise wird es aber sofort klar, weshalb die Oberflächenspannung dünner Lamellen unabhängig ist von ihrer Dicke. Wir würden also die Hypothese von Poynting und Thomson[1]) nicht mehr bedürfen.

Bemerkung I. Durch Betrachtungen über das Gleichgewicht des durch Laplace, Gauss, Poisson und Cauchy in der Kapillaritätstheorie eingeführte, stetig ausgebreitete Agens, habe ich getrachtet zu beweisen, dass eine ebene Kapillarschicht in Berührung mit ihrem gewöhnlich gesättigten Dampf, gleichgültig, ob sie einen schwarzen Fleck von minimaler Dicke oder eine „grosse" Flüssigkeitsmasse begrenzt, immer dasselbe Ding ist[2]). Dieses Resultat hätten wir auch aus andern Gründen erwarten können. Wir wissen nämlich, dass bei einer gekrümmten Kapillarschicht die Spannung des Dampfes in der Nähe der Schicht abhängig ist von der Krümmung der Schicht, oder, wie man auch sagen könnte: zu einer bestimmten Dampfspannung gehört eine bestimmte Krümmung der Kapillarschicht, welche mit diesem Dampf im Gleichgewicht ist. Diese Tatsache ist auch kinetisch begründet. Denken wir uns nun (immer bei derselben Temperatur) zwei ebene Kapillarschichten verschiedener Dicke, so ist es aus kinetischen Gründen sehr wahrscheinlich, fast selbstverständlich, dass nun ebenso wie bei gekrümmten Kapillarschichten die Krümmung Einfluss auf die Dampfspannung ausübt, auch bei ebenen Kapillarschichten der Wert der Dicke der Schicht (welche von derselben Grössenordnung ist als der Radius der Attraktionssphäre) Einfluss auf die Spannung des Dampfes ringsum ausüben muss.

Zwei ebene Kapillarschichten verschiedener Dicke würden also nicht im Gleichgewicht mit derselben Dampfspannung sein können. Das heisst, zu einer bestimmten Dampfspannung gehört eine bestimmte

[1]) „Properties of Matter" S. 166.

[2]) Selbstverständlich bei einer bestimmten Temperatur.

Dicke der Schicht, oder: gewöhnlich gesättigter Dampf kann nur (bei einer bestimmten Temperatur) mit einer ebenen Kapillarschicht von bestimmter Dicke im Gleichgewicht sein.

Bemerkung II. Auf S. 603 (siehe oben) habe ich mit Hilfe einer Formel die Dicke einer ebenen Kapillarschicht von Äther für eine Temperatur $T = {}^1/_2\, T_k$ berechnet. In ihrer allgemeinen Form ist diese Formel:

$$h = \frac{\alpha}{\sqrt{1-m}} - \beta,$$

wo α und β Konstanten darstellen, während $m = \frac{T}{T_k}$ ist.

Diese Formel für die Dicke einer ebenen Kapillarschicht habe ich auf die folgende Weise deduziert.

Wenn H die Kapillaritätskonstante von Laplace, ϱ_1 die Dichte der Flüssigkeit und ϱ_2 die Dichte des Dampfes darstellt, so ist bekanntlich die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Kapillare in einem Raum, der nur Flüssigkeit und Dampf enthält, dem Ausdruck:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

proportional. Anderseits ändert sich diese Steighöhe der Abnahme der Temperatur proportional. Setzen wir also nach van der Waals $\frac{T}{T_k} = m$, so erhalten wir:

$$\frac{H}{\varrho_1 - \varrho_2} = \varkappa(1-m), \tag{I}$$

wo $\varkappa$ eine Konstante bedeutet.

Nun fand Mathias für die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes:

$$\varrho_2 = A\left(1 - m - 1{\cdot}124\sqrt{1-m} + 0{\cdot}579^2\right)$$

und:

$$\varrho_1 = B\left(m - C + D\sqrt{1-m}\right),$$

wo A, B und C wieder Konstanten darstellen.

Die Differenz der Densitäten wird deshalb durch eine Formel von der Form:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \alpha m + \beta\sqrt{1-m} - \gamma$$

ausgedrückt; α, β und γ sind positive Konstanten.

Da für $T = T_k$ oder $m = 1$: $\varrho_1 = \varrho_2$, so müssen α und γ denselben Wert haben. Deshalb:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \alpha\left(m - 1 + \beta\sqrt{1-m}\right),$$

oder durch Substitution in der Formel (I):

$$H = \varkappa\left\{\beta\sqrt{1-m} + m - 1\right\}(1-m), \tag{II}$$

wo $\varkappa$ eine neue Konstante bedeutet. Ist p_1 der hydrostatische Druck in der Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche und p der mittlere Druck parallel der Oberfläche, so ist weiter die Dicke h der Kapillarschicht:

$$h = \frac{H}{p_1 - p} \qquad \text{(III)[1]}$$

und:

$$p_1 - p = \varkappa' (1 - m)^2. \qquad \text{(IV)[2]}$$

Durch Substitution in (III) deshalb: Dicke der ebenen Kapillarschicht bei einer Temperatur (Abs.) $T = m T_k$:

$$h = \frac{\varkappa(1-m)(\beta\sqrt{1-m} + m - 1)}{\varkappa'(1-m)^2} = \frac{\alpha}{\sqrt{1-m}} - \beta,$$

wo α und β positive Konstanten sind.

Zusammenfassung.

1. Bei einer bestimmten Temperatur ist die ebene Kapillarschicht, welche z. B. einen schwarzen Fleck minimaler Dicke begrenzt, dasselbe Ding als die ebene Kapillarschicht, welche eine „grosse" Flüssigkeitsmasse begrenzt, falls nur die Kapillarschichten mit gesättigtem Dampf in Berührung sind.

2. Hieraus geht hervor, dass selbst bei dem dünnsten schwarzen Flecke sich zwischen den zwei Kapillarschichten, welche die Lamelle begrenzen, immer etwas von der homogenen Flüssigkeitsmasse befinden muss.

3. Die Dicke der dünnsten ebenen Lamelle ist immer grösser als das Zweifache einer ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur.

4. Die Dicke der ebenen Kapillarschicht ist circa ein Drittel der Minimaldicke einer ebenen Lamelle (schwarzer Fleck).

5. Der Wert dieser Dicke, gegeben durch meine Formel:

$$h = \frac{\alpha}{\sqrt{1-m}} - \beta,$$

ist im Einklang mit den Untersuchungen von Johonnott jun. Für Wasser würde meine Formel ungefähr 2 Millimikron ergeben, während die Minimaldicke der schwarzen Flecke nach den Untersuchungen von Johonnott 6 Millimikron beträgt.

6. Kraft 1. würde die Oberflächenspannung in dünnen ebenen Flüssigkeitslamellen unabhängig von ihrer Dicke sein müssen. Die Beobachtungen von Johonnott haben das bestätigt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 356 (1905).

[2]) Loc. cit. S. 357, Formel (23). $\varkappa'$ ist eine Konstante.

Die Wirkung einiger Elektrolyte auf kolloidale Silberlösungen und der Prozess der Koagulation[1]).

Von

H. W. Woudstra.

Kolloidale Silberlösungen sind schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Niemals aber hat man die Wirkung, welche Salzlösungen auf sie ausüben, quantitativ verfolgt.

Der Zweck dieser Arbeit ist erstens: diese Lücke einigermassen auszufüllen, zweitens: den Einfluss zu studieren, welchen Bereitungsweise, Gehalt und Alter der Sole auf ihr Verhalten Elektrolyten gegenüber ausüben.

Die ersten quantitativen Bestimmungen über die Wirkung von Elektrolyten auf Silbersole sind von Lottermoser und v. Meyer[2]) gemacht worden. Ihre Untersuchungen sind mit einer Lösung des sogenannten Argentum Credé angestellt worden. Das Argentum Credé aber enthält eine ziemlich grosse Menge von Eiweissubstanzen[3]), welche, wie Zsigmondy[4]) gezeigt, auf die Wirkung eines Elektrolyten, einem Sol gegenüber grossen Einfluss ausüben.

Die Elektrolyte, deren quantitative Wirkung genannte Forscher untersucht haben, waren organische und anorganische Säuren, und das Ergebnis ihrer Experimente war, dass die Ionisationskonstanten der Säuren für die Grösse ihrer Koagulationskraft massgebend waren. Je grösser die Konstante, desto kräftiger die koagulierende Wirkung. Dies war also eine neue Stütze für die schon damals ausgesprochene Ansicht, dass die Koagulation der Sole mittels Elektrolyten auf Ionenwirkung zurückzuführen sei.

Qualitativ wurden einige Salze auf ihr Verhalten dem Silbersol gegenüber geprüft: sie koagulierten das Sol ebenfalls; nur an Chloriden

---

[1]) Inauguraldissertation Leiden 1905.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **56**, 241 (1897).

[3]) Hanriot, Compt. rend. **136**, 680 (1903).

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, 64.

wurde beobachtet, dass sie kein Silber präzipitierten, sondern Chlorsilber.

Wie ich vorhin erwähnte, ist der Zweck dieser Arbeit, die Wirkung von Salzlösungen auf Silbersole quantitativ zu verfolgen. Statt Lösungen des Argentum Credé benutzte ich Silbersole, welche nach dem Verfahren Muthmanns[1]), Carey Leas[2]), Pranges[3]) und Bredigs[4]) hergestellt und mittels Dialyse soweit wie möglich gereinigt waren.

I. Die Herstellung der Sole.

1. Die Sole nach dem Muthmannschen Verfahren.

Reines, trockenes, fein zerriebenes Silbercitrat wurde im trockenen Wasserstoffstrome bis auf etwa 90° erhitzt. Die Erhitzungsdauer für etwa 5 g Citrat war 3 Stunden. Das weisse Citrat nimmt daher eine nahezu schwarze Farbe an. Der Silbergehalt nimmt während der Reduktion nur wenig zu. Reines Silbercitrat enthält 63·15 % Silber, das Reduktionsprodukt 63·34 %. Unter dem Mikroskop zeigte es zwischen den amorphen dunklen Teilchen eine Anzahl gelblichweisse Pünktchen. Im Mörser zerrieben, klebte es stark am Pistill.

Die schwarze Masse wurde einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser digeriert. Es ging etwas in Lösung, wodurch die Flüssigkeit eine weinrote Farbe bekam. Wurde diese Lösung (?) mit einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks versetzt, so entstand nach einiger Zeit eine Art kolloidale Lösung von dunkelbrauner Farbe, welche deutlich opalisierte. In einem Proberöhrchen mit einem Tropfen Chlorbaryum versetzt, schied die Flüssigkeit nach einiger Zeit einen schmutzigen Niederschlag aus. Einer zwei- bis dreiwöchigen Dialyse unterworfen, lieferte diese Flüssigkeit einen Silbersol.

Im Dialysat wurde neben Ammoniak eine geringe Menge Silber gefunden. Die gelbe Farbe des Dialysats liess solches vermuten. Der Verdampfungsrückstand von einem Liter des Dialysats ergab, in Salpetersäure gelöst, einen geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Der Dialysatorinhalt färbte sich während der Dialyse immer dunkler und zeigte immer stärkere Opaleszenz.

Auf diese Weise erhielt ich bei verschiedenen Versuchen Silbersole mit wechselndem Silbergehalt. Diejenigen von hohem Gehalt waren

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983.
[2]) Am. Journ. of Science [3] **7**, 481.
[3]) Rec. d. Trav. Ch. d. Pays-Bas **9**, 121.
[4]) Anorg. Fermente. Leipzig.

im durchfallenden Lichte rotbraun, im auffallenden Lichte dunkelbraun bis schwarz, bisweilen mit einem Stich ins Grüne. Bei Solen mit niedrigem Gehalt war die Farbe gelbbraun im durchfallenden, schwach opalisierend im auffallenden Lichte. Ein Tropfen Baryumnitratlösung oder einer andern Salzlösung brachte immer sofort einen schwarzen Niederschlag hervor, der bei heftigem Schütteln zusammenflockte und sich schnell zu Boden setzte. Im Filtrat dieses Niederschlags war immer mit Nesslers Reagens etwas Ammoniak nachweisbar.

Die Sole waren im allgemeinen sehr beständig. Die verdünnten erhielten sich monatelang unverändert, konzentrierte dagegen nur während eines oder zweier Monate. Dann fingen sie an, Silber abzuscheiden.

Alkohol und Zuckerlösung waren nicht imstande, eine augenblickliche Fällung des Silbers zu veranlassen. Nach einigen Tagen jedoch war die mit Alkohol versetzte Probe gefällt; diejenige mit Zuckerlösung blieb unverändert. Salpetersäure präzipitierte augenblicklich Silber, löste es aber beim Erwärmen wieder auf zu einer vollständig klaren Flüssigkeit. Salzsäure präzipitierte aus dieser Lösung alles Silber als Chlorsilber.

Ein Teil eines Silbersols wurde in einer Porzellanschale der Verdampfung an der Luft an einem staubfreien Orte ausgesetzt. Es hinterblieb ein schöner Silberspiegel von der Farbe des Goldleders.

Muthmann hat den Niederschlag, welchen schon geringe Mengen von Elektrolyten in seinem Sol hervorriefen, analysiert und einen Silbergehalt von 98·81 % gefunden. Mittels einiger Tropfen Chlorbaryum präzipitierte ich das Silber, welches in einem Liter Sol enthalten war, und analysierte es. Das tonfarbige, sich durch kräftiges Schütteln zu einer plastischen Masse zusammenballende Präzipitat wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es löste sich ohne Rückstand in Salpetersäure auf, und die Wägung des mittels Salzsäure niedergeschlagenen Chlorsilbers ergab für dasselbe einen Silbergehalt von 98·08 %.

Der Niederschlag, auf oben angedeutetem Wege erhalten, schwillt beim Erhitzen bedeutend auf und lässt unter Ausstossen eines dünnen, weissen Nebels ein glänzend weisses Stückchen Silber zurück. Dieses löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure.

Der Ammoniakgehalt eines Sols wurde auf kolorimetrischem Wege im Filtrate des mittels Chlorbaryum abgeschiedenen Silbers ermittelt und ergab sich zu 1·2 mg pro Liter. Auch liess sich in diesem Filtrate eine Spur organische Substanz nachweisen: beim Eindampfen nämlich wurde ein rein weisser Rückstand von Chlorbaryum erhalten, der sich aber beim Glühen grau färbte.

Im U-Rohr dem elektrischen Strome ausgesetzt, erwies sich das Muthmannsche Sol als elektropositiv. Auch Leas und Bredigs kolloidale Silberlösungen sind elektropositiv.

Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, welche bekanntlich[1]) durch die Sole Leas und Bredigs beschleunigt wird, verläuft auch bei Anwesenheit von einigen Tropfen des Muthmannschen Sols sehr rasch. Einige ccm einer 30%igen Superoxydlösung mit etwas Kalilauge schwach alkalisch gemacht, entwickelten auf Zusatz einiger Tropfen Silbersols stürmisch Sauerstoff.

Schliesslich seien hier noch einige Versuche mitgeteilt über die Gehaltbestimmung von Silbersolen mittels Kaliumpermanganat. Mc Intosh[2]) hat sie angewendet bei seinen Untersuchungen über die Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch Leas und Bredigs Sole. Diese Bestimmung kann aber keine genauern Resultate geben, weil die in Leas und Muthmanns Solen in wechselnden Mengen enthaltenen organischen Substanzen einen Teil des Permanganats beanspruchen. Merkwürdigerweise scheint zuerst das Silber oxydiert zu werden und schliesslich die organischen Verunreinigungen. Dies wäre zu schliessen aus der Tatsache, dass es zwei Endpunkte bei den Titrationen des Sols mit Permanganat gibt. Der erste Endpunkt ist das Farbloswerden der Flüssigkeit, der zweite die schwachrosa Färbung bei weiterm Zusatz von Permanganat.

Tabelle A.

Menge des Sols	des Wassers	der Schwefelsäure	der Permanganatlösung a	b
25 ccm	40 ccm	5 ccm	— ccm	5·5 ccm
50 „	150 „	10 „	10·3 „	10·7 „
50 „	200 „	10 „	10·55 „	10·68 „
100 „	150 „	10 „	22·00 „	22·95 „
100 „	300 „	10 „	21·85 „	22·2 „

Tabelle B.

Menge des Sols	des Wassers	der Schwefelsäure	der Permanganatlösung a	b
50 ccm	150 ccm	5 ccm	8·75 ccm	9·15 ccm
50 „	150 „	5 „	8·60 „	9·00 „
75 „	228 „	5 „	13·20 „	13·65 „

Tabelle C.

ccm Permanganatlösung für ein Sol mit 242·4 mg Silbergehalt pro Liter.

Gefunden	Berechnet
8·75	7·50
8·60	7·50
13·20	11·43

[1]) Diese Katalyse ist von Mc Intosh untersucht: Journ. of Phys. Chem. 6, Jan. 1902.

[2]) Loc. cit.

Tabelle A enthält einige Ergebnisse, die das oben Gesagte bestätigen.

Die unter a verzeichneten ccm sind für die Entfärbung nötig gewesen, die unter b verzeichneten für schwache Rosafärbung. Der Silbergehalt des Sols war 342·8 mg pro Liter (bestimmt als Chlorsilber).

Tabelle B enthält einige Titrationsergebnisse für einen Sol mit 242·2 mg Silber pro Liter (ebenfalls als Chlorsilber bestimmt).

Tabelle C enthält die aus den in Tabelle A unter a verzeichneten Zahlen berechneten Mengen Permanganat, nötig für das Sol mit 242·2 mg Silber pro Liter neben den mittels direkter Titration gefundenen Zahlen. Die Differenzen sind viel grösser als die Fehler, welche einer Titration mittels Permanganat anhaften können.

Titration mittels Kaliumpermanganat kann also niemals als exakte Silberbestimmungsmethode für Silbersole in Betracht kommen. Sie hat jedoch einigen Wert, da sie uns über den Gehalt an oxydabeln Verunreinigungen einigen Aufschluss geben kann.

Die Reaktion, welche sich bei der Titration abspielt, ist folgende:

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10Ag = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Ag_2SO_4 + 8H_2O.$$

Diese Formel stimmt nahezu mit den Versuchsergebnissen überein: 100 ccm der Silbersole mit 342·8 mg Silber pro Liter enthalten 0·32 Milliatom Silber, welche nach obiger Gleichung 0·065 Millimol Permanganat brauchen. Tabelle A lehrt, dass 0·063—0·066 Millimol bei der Titration verbraucht worden sind.

2. Die Sole nach dem Verfahren von Lea[1]) und Prange[2]).

Während die Sole, nach dem Muthmannschen Verfahren hergestellt, einander sehr ähnlich waren in bezug auf Farbe und Haltbarkeit, zeigten die Leaschen Sole in dieser Hinsicht grosse Unterschiede. Auch waren mit der Herstellung derselben grössere Schwierigkeiten verknüpft.

Leas[3]) Angabe gemäss vermischte ich 200 ccm einer 30%igen Ferrosulfatlösung mit 200 ccm Natriumcitratlösung von 10%. Diese Mischung wurde unter Umrühren in 200 ccm Silbernitratlösung von 10% ausgegossen.

Ein Teil des Niederschlags wurde auf einem doppelten Filter abfiltriert, anfangs mit 5% Ammoniumnitratlösung, später mit reinem

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit.

Wasser ausgewaschen. Bald ging der Niederschlag teilweise in kolloidale Lösung, und ich erhielt ein hellrotbraunes, durchsichtiges Sol, welches im Dialysator während 14 Tage gereinigt wurde. Vor, wie nach der Dialyse entstand in einer Probe dieser Flüssigkeit auf Zutropfen von Salpetersäure ein schwarzer Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löste. Salzsäure präzipitiert aus der klaren, farblosen Lösung Chlorsilber. Im Filtrate des Chlorsilbers liess sich mittels Rhodankalium Eisen nachweisen. Die Stärke der Eisenreaktion hatte während der Dialyse merklich abgenommen; Eisen liess sich aber immer noch deutlich nachweisen.

Der Silbergehalt dieses Sols, welches ich mit L_1 bezeichne, wurde gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt. Es ergab sich zu 240 mg pro Liter. Dieses Sol L_1 war sehr beständig.

Es gelang mir nicht, ein zweites Sol herzustellen, das in bezug auf Farbe und Haltbarkeit dem Sol L_1 nahe kam. Die oben beschriebene Methode des Auswaschens wurde verlassen und diejenige Pranges[1]) angewandt.

Das Prangesche Verfahren gestaltet sich wie folgt.

Die Mutterlauge des präzipitierten Silbers wird nach einer halben Stunde dekantiert und mittels einer Pipette möglichst entfernt. Nach Wasserzusatz wird das Präzipitat auf einige Bechergläser verteilt.

Schliesslich wurde jedes Becherglas mit etwas Wasser beschickt; nach einigen Stunden war ein Teil des Silbers kolloidal in Lösung gegangen. Diese dunkelroten Flüssigkeiten wurden in eine etwas Wasser enthaltende Flasche hineinfiltriert. Auf diese Weise arbeitend, erhielt ich rote, durchsichtige Silbersole. Eins davon, das ich mit L_2 bezeichnen werde, habe ich genauer untersucht. Der Silbergehalt dieses Sols war 264 mg pro Liter; seine Farbe war viel dunkler als die des Sols L_1. Eine kolorimetrische Eisenbestimmung nach Entfernung des Silbers mittels Salpetersäure und nachherigem Zusatz von Salzsäure ergab 4·9 mg Eisen in 100 g des Sols, also 20% des Silbergehalts. Das Sol war sehr unbeständig; schon nach 14 Tagen schied es Silber aus.

Schliesslich stellte ich noch ein drittes Sol (L_3) her nach dem Prangeschen Verfahren; das kolloidale Silber wurde aber auf dem Filter zweimal mit reinem Wasser ausgewaschen, über vier Erlenmeyerkölbchen verteilt und in diesen nochmals mittels Dekantieren und Abpipettieren ausgewaschen. Der jetzt noch lösliche Teil des Silbers wurde durch Digerieren mit reinem Wasser in Lösung gebracht. Das Sol wurde abpipettiert und in einem langen, einseitig geschlossenen

[1]) Loc. cit. S. 608.

Rohr sich selbst überlassen. An diesem Rohr war einige Zentimeter über dem geschlossenen Ende ein Röhrchen mit Hahn angeschmolzen; nachdem sich alle beim Abpipettieren mitgerissenen, unlöslichen Silberteilchen abgesetzt hatten, wurde das Sol abgelassen.

Dieses Sol war ziemlich rein. Bei einem Silbergehalt von 1·084 g pro Liter war die Eisenreaktion im Filtrate des Chlorsilbers ziemlich schwach, jedenfalls schwächer als die bei den Solen L_1 und L_2.

Seine Haltbarkeit war leider sehr gering. Nach einigen Tagen hatte sich schon etwas Silber zu Boden gesetzt.

3. Das Sol nach dem Bredigschen Verfahren.

Reinsilberdrähte von 1 mm Dicke wurden mittels eines Stroms von 110 Volt und 5 — 8 Ampère (bei Kurzschluss) unter reinem Wasser zerstäubt. Das Wasser war viermal über alkalischem Permanganat in einer ammoniak- und kohlensäurefreien Atmosphäre durch einen zinnernen Kühler destilliert.

Das Sol B war im auffallenden Lichte grünschwarz, im durchfallenden gelblichgrün. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade blieb ein grauer, schwach glänzender Rest zurück. Der Silbergehalt war sehr gering, 40 mg per Liter, wie sich durch Eindampfen einer gewogenen Menge und Wägung des Rückstandes ergab.

Die Beständigkeit war sehr gross: Monatelang blieben Farbe und Gehalt unverändert.

Name	Bereitungsweise	Silbergehalt	Bemerkungen
L_1	Nach *Carey Lea*	240 mg pro Liter	Hellrotbraun; durchsichtig; sehr beständig; 14 Tage lang dialysiert; Eisenreaktion sehr deutlich.
L_2	Nach *Prange*	264 mg pro Litor	Dunkelrotbraun; undurchsichtig; sehr unbeständig; nicht dialysiert. Eisengehalt etwa 20 % vom Silbergehalt. Nach etwa 2 Wochen setzte sich Silber zu Boden.
L_3	Nach *Prange*	1·084 g pro Liter	Dunkelbraun; ganz undurchsichtig; nicht dialysiert; nach einigen Tagen wurde Silber ausgeschieden. Eisenreaktion deutlich.
M_1	Nach *Muthmann*	302 mg pro Liter	Hellrotbraun; durchsichtig; 14 Tage dialysiert. Geringe NH_3-Reaktion.
M_2	Nach *Muthmann*	610·5 mg pro Liter	Dunkelrotbraun; durchsichtig in sehr dünnen Schichten. 3 Wochen dialysiert; 16 mg Verunreinigung pro Liter.
M_3	Nach *Muthmann*	450·8 mg pro Liter	Dunkelrotbraun; 14 Tage dialysiert.
M_4	Nach *Muthmann*	242·4 mg pro Liter	Hellrotbraun; durchsichtig; Dialyse 14 Tage.
B	Nach *Bredig*	± 40 mg pro Liter	Grünlichschwarz; durchsichtig; nicht dialysiert.

II. Die Methode der Untersuchung.

Aus den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der koagulierenden Wirkung angewandt worden sind, habe ich diejenige gewählt, welche Schulze[1]) schon befolgt hat.

Einem bestimmten, bei jedem Versuche gleichem Volumen einer Salzlözung setzte Schulze eine bestimmte kleine Menge des Sols zu und beobachtete jedesmal, ob nach dem Durchmischen eine Trübung von abgeschiedenem Kolloid sichtbar war.

War dies der Fall, so wiederholte er den Versuch mit einer verdünnten Lösung des Salzes. Auf diese Weise fand er schliesslich, bei welcher Verdünnung die Salzlösung gerade keine Koagulation des Sols mehr hervorrief. Diese Verdünnung ist die „Grenzverdünnung" oder der Schwellenwert der Lösung.

Bei meinen Versuchen verwendete ich zwei kleine, mit eingeschliffenen Stopfen versehene Wägeröhrchen von möglichst gleicher Beschaffenheit.

Auf beiden war eine Marke angebracht. Waren sie bis zu dieser Marke gefüllt, so enthielten sie genau 4 ccm.

Das eine, welches ich das Versuchsrohr nennen will, wurde jedesmal mit 4 ccm der zu prüfenden Salzlösung, das andere, das Vergleichsrohr, jedesmal mit 4 ccm sorgfältig destilliertem Wasser gefüllt. Beide wurden mit derselben Anzahl Tropfen des Sols versetzt, schnell verschlossen und behufs Vermischung umgekehrt. Gleich darauf wurden sie gegen weisses Papier gehalten und beobachtet. Waren die Färbungen nicht verschieden, so übte die Salzlösung bei der gewählten Konzentration keine koagulierende Wirkung aus. War dies jedoch der Fall, so wurde eine neue, mehr verdünnte Lösung hergestellt und auf dieselbe Weise geprüft.

Die Lösungen wurden in folgender Weise hergestellt:

Von jedem der zu prüfenden Salze wurde eine Lösung von genau bekanntem Gehalt bereitet:

Eine stetig abnehmende Zahl ccm dieser Lösung wurde jedesmal bis auf 100 oder 250 ccm verdünnt. Diese neuen Lösungen wurden auf ihre koagulierende Wirkung geprüft.

Wenn zum Beispiel eine Lösung, bereitet mittels Verdünnung von 36 ccm von bekanntem Gehalt auf 250 ccm, noch Koagulation hervorrief, eine Lösung aber von 35 ccm auf 250 cm keine Wirkung ausübte, so wurde als Mass für die koagulierende Wirkung aller Salze die Ver-

[1]) Loc. cit.

dünnung von 35·5 ccm auf 250 ccm angenommen. Diese Konzentration dieser Lösung ist also der „Schwellenwert". Ich werde im folgenden dieser Konzentration in Millimolen pro Liter den Namen Grenzkonzentration beilegen; mit Grenzverdünnung bezeichne ich dasjenige Volumen in Litern, welches 1 g wasserfreies Salz enthält.

III. Die Versuchsergebnisse.

Ich werde mit der Mitteilung meiner Versuchsergebnisse bei den merkwürdigen Farbeerscheinungen anfangen, welche beim Eintropfen der Sole in den Salzlösungen auftraten. Darauf werde ich die gefundenen Grenzkonzentrationen mitteilen und besprechen.

Die Sole, womit experimentiert wurde, sind die schon beschriebenen Sole: L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3, M_4 und B.

A. Die Farbeerscheinungen.

a. Sol L_1.

Drei Tropfen dieses Sols mit 4 ccm reinen Wassers vermischt, gaben eine Flüssigkeit, deren gelbe Farbe sich sehr lange unverändert erhält. Wurde statt reinen Wassers eine sehr verdünnte Chloridlösung genommen, so entstand, je nach der Verdünnung dieser Lösung, innerhalb kürzerer oder längerer Zeit eine bläulichweisse Opaleszenz.

Diese Opaleszenz sah Chlorsilber sehr ähnlich und verschwand auf Zusatz einer Spur Ammoniak, wenn nämlich das Metall des angewandten Chlorids ein lösliches Hydroxyd bildet. Untersucht wurden Lösungen von Natrium-, Baryum-, Merkuri- und Bleichlorid.

Eine sehr schöne bläulichweisse Opaleszenz ergab eine Merkurichloridlösung von der Konzentration 1 — 10·000. Das Chlorblei aber zeigte ein gänzlich abweichendes Verhalten. In einer Lösung von der Konzentration 1 auf 5000 riefen einige Soltropfen sofort eine schöne weinrote Farbe hervor, welche nach einiger Zeit wieder verschwand. Die Flüssigkeit wurde farblos, während Silber sich zu Boden setzte. Eine weisse Opaleszenz trat aber nicht ein. Das Koagulum hatte oft eine rote Farbe. Eine sehr schöne Farbeerscheinung wurde beobachtet, wenn die Chlorbleilösung die oben angegebene Konzentration hatte. Auch andere Konzentrationen wurden geprüft, die Farbe war immer rot, aber es trat keine weisse Opaleszenz ein.

Die Wirkung, welche Chloride im allgemeinen auf Silbersols ausüben, ist also keine ausschliesslich koagulierende. Es findet eine chemische Reaktion zwischen Silber und Chlorid statt, wobei sich sehr

wahrscheinlich Chlorsilber bildet. Es leuchtet ein, dass eine genaue Bestimmung der spezifischen koagulierenden Wirkung der Chloride nicht möglich ist. Wir wollen annehmen, dass die Farbe, welche ausschliesslich der koagulierenden Wirkung der Chloride zu verdanken ist, bei einer gegebenen Verdünnung ziemlich kräftig, während dieselbe für ein anderes Chlorid bei dieser Verdünnung weniger stark ist. Im ersten Falle wird die Farbe von der hinzukommenden weissen Opaleszenz heller, und es lässt sich begreifen, dass dadurch die Farbe im Versuchsrohr genau der im Vergleichsrohr gleich wird. Die gefundene Grenzverdünnung ist also nicht die richtige, sondern eine zu niedrige. Im zweiten Falle lässt sich denken, dass die Farbe von der weisslichen Opaleszenz so weit aufgehellt wird, dass die Farbe im Vergleichsrohr tiefer erscheint: Es wird dann eine grössere Verdünnung gesucht, und so findet man schliesslich eine Verdünnung, welche so gross ist, dass die weissliche Opaleszenz zu gering ist, um die Farbe im Versuchsrohr sichtbar aufzuhellen. Auf diese Weise gelangt man zu einer bei weitem zu grossen Grenzverdünnung.

Während dergleichen Schwierigkeiten bei den Chloriden auftraten, war dies bei den Sulfaten und Nitraten nicht der Fall. Eine Mangansulfatlösung bekam durch Zutröpfeln von Sol L_1 eine rosa Farbe. Derselbe Farbenton wurde in einer Kupfersulfatlösung derselben Konzentration (1 : 2500) hervorgerufen. Magnesiumsulfatlösung zeigte einen etwas verschiedenen Farbenton. Weisse Opaleszenz trat weder sofort, noch nach einiger Zeit ein.

Die Nitrate ergaben alle denselben gelbroten Farbenton. Eine sehr schöne Farbe entstand in einer Baryumnitratlösung vom Gehalt 1—12500. Das Anion scheint also in dieser Hinsicht eine besondere Rolle zu spielen. Der Einfluss des Kations ist von untergeordneter Bedeutung.

b. Sol L_2 und Sol L_3.

Die Farbenerscheinungen, bei diesen Solen beobachtet, stimmten mit denen unter a. beschriebenen nahezu überein; das Chlorblei aber nahm wieder eine weinrote Farbe an. Die Nitrate ergaben einen gelbroten Farbenton, und die Sulfate färbten sich wieder rosa.

c. Die Sole M_1, M_2, M_3 und M_4.

Zusatz dieser Sole zu den Salzlösungen verursachte dieselben unter sich übereinstimmenden Farben, welche jedoch von denen unter a. und b. beobachteten etwas verschieden waren. Die Chloride zeigten wieder eine weissliche Opaleszenz. Die Opaleszenz hatte aber

nicht die reinweisse Farbe, welche bei den Solen L_1 und L_2 beobachtet wurde. Chlorbleilösung nahm wieder eine rote Farbe an, welche nach einiger Zeit einer grünen wich.

Diese grüne Farbe habe ich bei den Solen L_1 und L_2 nie wahrgenommen. Bei den Muthmannschen Solen trat sie immer auf, wenn infolge lang fortgesetzten Schüttelns Koagulation eintrat.

Sehr schöne Farben traten auf, wenn die Sole in Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd eingetropft wurden. Bei einer Konzentration von 0·162 und 0·292 g-Mol. pro Liter war die Farbe schön karmoisinrot. Eine gesättigte Kaliumsulfatlösung nahm nach Zusatz von Silbersol eine ähnliche Farbe an.

d. Sol B (nach dem Bredigschen Verfahren).

Wegen der sehr geringen Konzentration dieses Sols setzte ich den Salzlösungen (4 ccm) jedesmal 1 ccm des Sols zu. Nur beim Kupfersulfat trat eine sehr schwache, rote Nuance auf. — Bei den übrigen Salzen wurde keine deutliche Farbenänderung beobachtet.

B. Die zahlenmässigen Ergebnisse.

Die bestimmten Grenzverdünnungen usw. sind in den untenstehenden Tabellen zusammengestellt. Die fünf ersten Tabellen und die Tabelle 9 bestehen aus vier Kolonnen. Die erste Kolonne enthält die untersuchten Salze; die Kolonne a enthält die Grenzverdünnungen (d. i. die Zahl der Liter, worin 1 g wasserfreies Salz gelöst ist). Bei dieser Verdünnung ist die koagulierende Wirkung gerade nicht mehr wahrzunehmen.

Die Kolonne b enthält die Anzahl l, worin bei der Grenzverdünnung 1 g-Mol. wasserfreies Salz gelöst ist.

Unter c sind die Grenzkonzentrationen in Millimole pro Liter verzeichnet.

Tabelle 1 enthält die zahlenmässigen Ergebnisse der Versuche am Sol L_1. Es springt in die Augen, dass in bezug auf koagulierende Wirkung eines Elektrolyten die Valenz des Kations von überwiegendem Einfluss ist. Die Grenzkonzentration des Chlornatriums ist 36·92, die des Chlorbaryums nur 0·36, also etwa 100 mal geringer. Die Grenzkonzentrationen der übrigen Salze mit divalenten Kationen sind gleicher Ordnung. Diese bewegen sich zwischen den Grenzen 0·99 und 0·21; das sind die Grenzkonzentrationen für Magnesiumsulfat und Baryumnitrat. Der Einfluss des Anions tritt hier nicht deutlich zum Vorschein. Die Vergleichung zwischen den Grenzkonzentrationen für Baryum-

chlorid und Baryumnitrat kann nichts Bestimmtes aussagen: die Bestimmung der Grenkonzentration für Chlorid ist, wie oben gesagt, sehr ungenau.

Zwei Salze üben eine besonders starke koagulierende Wirkung aus, nämlich das Sublimat und das Bleichlorid. Schon Linder und Picton[1]) haben für beide Salze dieses abnorme Verhalten bei ihren Untersuchungen am Arsensulfidsol beobachtet. Das Chlorblei zeigte aber eine stärkere Wirkung als das Sublimat. Die von ihnen gefundenen Zahlen für die Koagulationskraft beider Salze sind 3·65 (Chlorblei), 5·23 (Sublimat). Tabelle 2 gibt für beide Salze 0·013 (Chlorblei) und 0·0004 (Sublimat). Meine Zahlen haben aber eine andere Bedeutung als die von Linder und Picton, sind also nicht mit diesen zu vergleichen.

Der Wert 0·0004 für das Sublimat ist wegen der Bildung von Chlorsilber sehr ungenau (siehe S. 616).

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der am Sol L_2 angestellten Koagulationsversuche. Sehr auffallend sind die sehr kleinen Grenzkonzentrationen, welche für die untersuchten Salze der Halogenwasserstoffsäuren erhalten sind. Das Kaliumnitrat steht mit seiner grossen Grenzkonzentration ganz isoliert da.

Die grosse Unbeständigkeit des Sols L_3 gestattete mir, nur vier Grenzbestimmungen zu machen. Sehr deutlich tritt in den in Tabelle 4 verzeichneten Werten der überwiegende Einfluss der Valenz des Kations zutage. Die Grenzkonzentration für das Chlorkalium beträgt 0·82, für das Kupfer- und Manganchlorid 0·041 und 0·058.

Das Kobaltnitrat übt eine etwa zwanzigmal geringere koagulierende Wirkung aus als die Chloride des Kupfers und des Mangans. Der Einfluss des Chlorids ist hier wieder deutlich sichtbar.

Tabelle 5 enthält die ersten Grenzkonzentrationsbestimmungen am Muthmannschen Silbersol M_1. Auch für dieses Silbersol sind die Grenzkonzentrationen des Chlorbleies und des Merkurichlorids sehr niedrig, und ist die Koagulationswirkung des Sublimats wieder die grössere. — Die Differenz beider Grenzkonzentrationen ist aber grösser wie für Sol L_1.

Die folgende Tabelle 6 zeigt die Wirkung einiger Salze auf Sol M_2. Die Grenzkonzentrationen sind geringer als diejenige in Tabelle 5. Das Sublimat übt wieder eine sehr kräftige Wirkung aus. Auch tritt die Wirkung des Chlorions beim Natriumchlorid hervor. Die Grenzkonzentration 0·26 dieses Salzes übertrifft nämlich diejenige des Mangan-

[1]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Salz	Sol nach *Lea*	Sol nach *Muthmann*	Sol nach *Bredig*
$HgCl_2$	Bläulichweisse Opalisation	Bläulichweisse Opalisation	Keine deutlichen Farbe-erscheinungen
$BaCl_2$	" "	" "	
$NaCl$	" "	" "	
$PbCl_2$	Weinrote Farbe	Weinrote Farbe	
$CuSO_4$	Rosenrote Farbe	Rosenrote Farbe	
$MnSO_4$	" "	" "	
K_2SO_4	—	Karmoisinrote Farbe	
Na_2SO_4	—	" "	
KOH	—	" "	
$NaOH$	—	" "	

Tabelle 2.

Wirkung einiger Elektrolyte auf den Sol L_1.

Elektrolyt	*a*	*b*	*c*	Konzentration des Sols
$NaCl$	0·46	27·08	36·92	240 mg pro Liter
$BaCl_2$	13·16	2736·86	0·36	
$Ba(NO_3)_2$	18·52	4833·20	0·21	
$MnSO_4$	9·73	1468·78	0·69	
$CuSO_4$	10·20	1627·59	0·61	
$MgSO_4$	8·33	1002·46	0·99	
$MgCl_2$	909·09	2463363·39	0·0004	
$PbCl_2$	277·78	76944·00	0·013	

Tabelle 3.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Sol L_2.

Elektrolyt	*a*	*b*	*c*	Konzentration des Sols
$NaCl$	45·45	2659·06	0·37	264 mg pro Liter
Na_2CO_3	4·17	471·60	2·12	
KBr	1000·00	138000·00	0·007	
KJ	333·33	55333·28	0·018	
KNO_3	0·11	11·55	86·55	
NH_4Cl	166·67	8899·64	0·11	

Tabelle 4.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Sol L_3.

Elektrolyt	*a*	*b*	*c*	Konzentration des Sols
KCl	111·11	1222·21	0·82	1·084 g pro Liter
$CuCl_2$	178·57	24107·09	0·041	
$MnCl_2$	135·55	17079·31	0·058	
$Co(NO_3)_2$	27·13	4966·06	0·201	

Tabelle 5.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Sol M_1.

Elektrolyt	*a*	*b*	*c*	Gehalt des Sols
$MnSO_4$	9·90	1494·90	0·67	240 mg pro Liter
$CuSO_4$	1·28	205·12	4·87	
$PbCl_2$	50·00	13900·00	0·072	
$HgCl_2$	263·16	45000·02	0·022	

Tabelle 6.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Sol M_2.

Salz	*a*	*b*	*c*	Gehalt des Sols
$NaCl$	6·45	3773·27	0·26	610·5 mg pro Liter
$HgCl_2$	416·66	113926·49	0·008	16 mg Verunreinigung pro Liter
$MnSO_4$	15·62	2359·37	0·43	
$CuSO_4$	100·00	15950·00	0·063	

Tabelle 7.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Silbersol M_3.

Elektrolyt	Grenz-konzentration	Datum	Grenz-konzentration	Datum	Zeit in Tagen
$NaCl$	0·19	19. Februar	0·069	25. März	36
KCl	0·19	20. „	0·065	25. „	35
KBr	0·15	24. „	0·020	25. „	31
$NaBr$	0·077	24. „	—	—	—
KOH	5·85	26. „	4·88	4 März	7
$NaOH$	6·94	26. „	4·68	4. „	7
Na_2SO_4	3·89	27. „	1·76	25. „	28
K_2SO_4	5·18	27. „	1·15	25. „	28
$NaNO_3$	9·41	2. März	0·59	25. „	24
KNO_3	8·91	2. „	1·48	25. „	24
$CuSO_4$	0·22	26. April			
$CuCl_2$	0·023	29. „			
$NiCl_2$	0·017	26. „			

Tabelle 8.

Wirkung einiger Elektrolyte auf Sol M_4.

Elektrolyt	Grenz-konzentr.	Datum	Grenz-konzentr.	Datum
KCl	0·059			
$BaCl_2$	0·029			
$Ba(NO_3)_2$	0·18	6. Mai 12 Uhr	0·076	17. Mai 3 Uhr 10 Min.
$NiCl_2$	0·29			
$CuSO_4$	0·12			
KNO_3	14·86			
$Co(NO_3)_2$	0·30	18. Mai 10 Uhr 45 Min.	0·20	4. Juni 10 Uhr 30 Min.
$CuCl_2$	0·13			
$MnCl_2$	0·35	28. Mai 3 Uhr	0·20	4. Juni 11 Uhr
$MgCl_2 . NH_4Cl$	0·36			
$TeCl_3$	0·042			

Tabelle 9.

Wirkung einiger Elektrolyte auf das Sol nach Bredig.

Elektrolyt	*a*	*b*	*c*	Gehalt des Sols
KNO_3	0·36	366·63	27·33	4 mg pro Liter
$Ba(NO_3)_2$	33·33	8699·91	0·11	
$CuSO_4$	33·33	531666·13	0·019	
$BaCl_2$	14·29	2971·49	0·34	

sulfats (0·43). Das Umgekehrte würde man erwarten, da, wie aus den vorigen Tabellen ersichtlich, die Valenz des Kations einen überwiegenden Einfluss ausübt. Dieser Einfluss kann jedoch durch die Wirkung des Chlorions vollständig verdeckt werden.

Aus Sol M_3 sind eine Anzahl Versuche angestellt worden, welche eine Vergleichung verschiedener Anionen gestatten. In Tabelle 7 sind die Zahlenwerte untergebracht.

Auch gestatten sie einen Vergleich zwischen Natrium, Kalium, Kupfer und Nickel.

Von den Anionen weist das Chlorion wieder die kleinste Grenzkonzentration, also die kräftigste Wirkung auf. Darauf folgt in dieser Hinsicht das Sulfation, dann das Hydroxylion und schliesslich das Nitration.

Die Wirkung des Kalium- und des Natriumions ist nur für die Chloride gleich stark; mit andern Anionen in Lösung übt das Kaliumion das eine Mal eine stärkere, das andere Mal eine schwächere Wirkung aus als das Natriumion.

So findet man in der Tabelle für die Grenzkonzentrationen des Chlorkaliums und des Chlornatriums denselben Wert, nämlich 0·19, während die Differenz der Grenkonzentrationen für die Bromide sehr beträchtlich ist (für $NaBr$ 0·077 und für KBr 0·15). Das Natriumion übt hier also eine viel stärkere Wirkung aus.

Auch wenn das Natrium mit Sulfation zusammen in Lösung sich befindet, ist seine Wirkung stärker als die des Kaliums (3·89 und 5·18 für Na_2SO_4 und K_2SO_4). Bei den Hydroxyden hingegen ist das Verhalten gerade umgekehrt. Für Kalium- und Natriumhydroxyd sind die Grenzkonzentrationen 5·85 und 6·94. Dasselbe finden wir bei den Nitraten, wo die Zahlen in derselben Folge 8·91 und 9·41 sind. Man kann also nicht schliessen, dass das Natriumion immer stärker koagulierend wirkt. Es sind hier andere Faktoren im Spiel, welche das Verhältnis ihrer Grenzkonzentrationen bestimmen, wie z. B. der Einfluss des Anions.

Eine Vergleichung der Grenzkonzentrationen des Kalium- und Natriumsulfats mit denen des Kupfersulfats macht wieder den Einfluss der Valenz des positiven Ions deutlich. Die beiden ersten Salze haben als Grenzkonzentrationen 5·18 und 3·89, das Kupfersulfat 0·22. Zwischen der Bestimmung der zwei ersten Zahlen und der des letztern liegt aber eine Zeit von mehr als zwei Monaten. Dieser Umstand ist, wie später gezeigt werden soll, ein Umstand, der einen Vergleich dieser Zahlen nicht ohne weiteres gestattet.

Der Einfluss der Valenz des positiven Ions springt jedoch in die Augen, wenn man sich die Zahlen in Tabelle 8 ansieht. Nur das Chlorion verdeckt diesen Finfluss wieder ganz und gar.

Das Kobaltnitrat erreicht seine Grenzkonzentration bei 0·80, das Kaliumnitrat schon bei 14·86. Das Nickelchlorid wirkt aber schwächer als das Chlorkalium: die Grenzkonzentrationen sind resp. 0·29 und 0·059. Das Chlorbaryum aber wirkt stärker als das Chlorkalium, aber die Differenz beider Grenzkonzentrationen ist nur sehr klein.

Das Ferrichlorid übertrifft alle andern Salze mit Ausnahme des Chlorbaryums.

Die Bestimmungen der Grenzkonzentrationen für das Bredigsche Sol sind des geringen Silbergehaltes wegen ungenau. Jedesmal wurde 1 ccm des Sols zu 4 ccm der Salzlösung gesetzt. Die Farbe war sehr schwach, und eine Änderung dieser Farbe sehr schwer zu bestimmen.

Jedoch wurde der Einfluss der Valenz des Kations sehr deutlich beobachtet, wie aus den in Tabelle 9 verzeichneten Zahlen hervorgeht. Das Chlorbaryum aber wirkt sehr viel schwächer als das Nitrat.

Wenn wir die Resultate des Obenstehenden resumieren, so kommen wir zu folgendem:

1. Der Einfluss der Valenz des Kations tritt auch bei der Wirkung von Salzlösungen auf Silbersole deutlich hervor.

2. Das Sublimat und das Chlorblei üben eine besonders starke Wirkung aus. Schon Linder und Picton[1]) haben dieselbe dem Arsensulfidsol gegenüber beobachtet.

3. Die Wirkung des Anions auf die Silbersole ist von untergeordneter Bedeutung. Nur die Halogenionen haben einen sehr grossen Einfluss. Ihre koagulierende Wirkung wird aber durch chemische Reaktionen verdeckt. Nur für das Chlorion muss in letzter Beziehung eine Ausnahme gemacht werden, wenn es zusammen mit Blei auf ein Silbersol wirkt. Die koagulierende Wirkung des Chlorbleies ist sehr bedeutend, aber eine chemische Reaktion, wie sie zwischen andern Chloriden und Silbersol eintritt, wird hier nicht beobachtet.

C. Einfluss des Alters des Sols.

In Tabelle 7 und 8 sind zwei Reihen von Bestimmungen verzeichnet, welche in bestimmten Zeitintervallen nacheinander gemacht worden sind. Aus diesen Daten lässt sich also der Einfluss des Alters des Sols auf seine Empfindlichkeit Elektrolyten gegenüber ableiten. Dass

---

[1]) Loc. cit.

ein solcher Einfluss tatsächlich existiert, ist einleuchtend. Für jedes Sol nämlich wird einmal der Augenblick kommen, wo es anfängt zu koagulieren. Je älter das Sol, desto näher ist es seinem freiwilligen Koagulationspunkte, und es liegt auf der Hand, dass geringere Mengen von Elektrolyten zur Ausflockung genügen. Von den frühern Forschern, welche sich mit der Koagulation beschäftigt haben, teilt nur Freundlich[1]) einige Versuche in dieser Richtung mit. Er experimentierte mit Arsensulfidsol, Ferrihydroxydsol und Platinsol, gelangte aber nicht zu endgültigen Resultaten.

Aus den Zahlen in den oben genannten Tabellen geht jedoch ein solcher Einfluss deutlich hervor.

Die Grenzkonzentration für das Chlornatrium nimmt innerhalb 36 Tage von 0·19 bis 0·069 ab: pro Tag also $\pm$ 0·003 oder etwa 1·5%. Dasselbe gilt ungefähr für das Chlorkalium.

Für das Natriumsulfat erreicht die Abnahme innerhalb 28 Tage 2·13 oder $\pm$ 1·8% pro Tag. Stärker ist die Abnahme für das Kaliumsulfat, nämlich $\pm$ 2·7% pro Tag. Beim Natriumnitrat sehen wir eine noch beträchtlichere Abnahme, nämlich $\pm$ 3·9%.

Auch die Grenzkonzentrationen der Salze von divalenten Metallen zeigen eine Abnahme (Tabelle 8). Innerhalb elf Tage fällt die Grenzkonzentration für das Baryumnitrat von 0·18 bis auf 0·076 herab, also pro Tag durchschnittlich 5%.

Weniger deutlich ist der Abfall für das Kobaltnitrat und das Manganchlorid. Der Einfluss des Alters ist also wenigstens für das Muthmannsche Silbersol deutlich gezeigt worden. Inwieweit er für andere Sole von Bedeutung ist, bleibt dahingestellt. Mit Untersuchungen in dieser Richtung bin ich beschäftigt, und die Resultate werden innerhalb nicht zu langer Zeit veröffentlicht werden.

D. Einfluss der Bereitungsweise und des Gehalts eines Sols auf die Grenzkonzentrationen.

Schliesslich werde ich noch einige Folgerungen besprechen, welche aus einem Vergleich der verschiedenen Tabellen gemacht werden können.

Erstens lehrt dieser Vergleich, dass es nahezu keine zwei Silbersole gibt, die für dasselbe Salz dieselbe Empfindlichkeit zeigen. Sehr gross sind die Differenzen zwischen den Solen L_1 und L_2. Das Chlornatrium hat für diese Sole, resp. die Grenzkonzentrationen 36·92 und 0·37. Für das Kupfersulfat finden wir dem Sol M, gegenüber eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129—160 (1903).

Grenzkonzentration 4·87, dem **Bredigschen** Sol gegenüber ist dieselbe 0·019.

Auch hier ist der Unterschied sehr bedeutend. Übereinstimmung findet man aber zwischen den Grenzkonzentrationen der Mangansulfate bestimmt an den Solen L_1 und M_1 (0·69 und 0·67). Auch das Sol M_2 weist für das Mangansulfat eine ähnliche Grenzkonzentration auf (0·43). Auffallend ist es, dass die Sole L_1 und M_2 bei gleichem Silbergehalt nur in ihrer Empfindlichkeit für Mangansulfat übereinstimmen.

In bezug auf die übrigen Salze würde man dem Sol L_1 grössere Empfindlichkeit zuschreiben als dem Sol M_2. Sol L_2 und Sol M_3 zeigen Grenzkonzentrationen gleicher Ordnung für das Chlornatrium; in bezug auf das Bromkalium ist L_2 bedeutend empfindlicher (Grenzkonzentrationen resp. 0·007 und 0·15).

Umgekehrt ist die Sachlage beim Kaliumnitrat. Sol L_2 ist bedeutend weniger empfindlich für dieses Salz als Sol M_3 (Grenzkonzentration 86·46 und 8·91).

Aus den Tabellen 6 und 7 kann man die Folgerung machen, dass je konzentrierter ein Sol, desto grösser seine Empfindlichkeit für Elektrolyte. Dies geht hervor aus folgender Tabelle. M_1 hat einen Silbergehalt von 240 mg pro Liter, M_2 von 610·4 mg.

Elektrolyt	Sol M_2 Gehalt 240 mg	Sol M_3 Gehalt 610·4 mg
$MnSO_4$	0·67	0·43
$CuSO_4$	4·87	0·063
$HgCl_2$	0·022	0·008

Beide Sole sind auf dieselbe Weise hergestellt und waren nahezu gleich alt, als sie zur Untersuchung gelangten. Die angeführten Grenzkonzentrationen sind also nahezu vergleichbar.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

a. Silbersole, in Lösungen von Elektrolyten getröpfelt, werden unter eigentümlichen Farbeerscheinungen koaguliert. Die Art der Farbe ist vorwiegend bedingt durch die Natur des Anions; Chloride, mit Ausnahme des Chlorbleies, geben sämtlich bläulichweisse, dem Chlorsilber ähnliche Fällungen. Die Chlorbleilösung koaguliert die Sole unter weinroten Farbeerscheinungen.

b. Mit steigender Valenz des Kations nimmt die koagulierende Wirkung eines Elektrolyten zu.

c. Die Empfindlichkeit eines Muthmannschen Silbersols für Elektrolyte nimmt mit der Zeit zu.

d. Die Empfindlichkeit des Muthmannschen Silbersols steigt mit zunehmendem Gehalt.

e. Das Muthmannsche Silbersol katalysiert die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds.

f. Das Muthmannsche Silbersol ist wie dasjenige nach Lea und Bredig elektronegativ.

IV. Theoretisches.

Es sind in den letzten Jahren mehrere Versuche gemacht worden, eine Theorie der Koagulation aufzustellen.

Schon die ersten Forscher, welche sich mit der Wirkung von Salzlösungen auf kolloidale Lösungen beschäftigten [Stingl und Morawsky[1])], haben eine Vorstellung der Koagulation gegeben.

Im Schwefelsol, womit sie experimentierten, beobachteten sie unter dem Mikroskop sehr kleine, runde Körperchen, welche sie als Schwefelbläschen mit Wasser gefüllt auffassten.

Auf Zusatz einer Salzlösung stellten sie sich vor, dass die Salzmolekeln in diese Bläschen hineindiffundierten und ihre Wandungen zerstörten. Die Reste dieser Wandungen sollten sich dann zu grössern Flocken vereinigen, welche dem Einfluss der Schwerkraft gehorchend zu Boden sanken.

Von dieser Anschauung der Koagulation ist bei den spätern Theorien nur die Zurückführung des Prozesses auf eine Diffusionserscheinung übrig geblieben. Nur treten für die Salzmolekeln, deren Ionisation Stingl und Morawsky unbekannt war, die Ionen des Salzes ein.

So finden wir in der Bredigschen Theorie der Koagulation die Wirkung der Elektrolyte in erster Linie als einen Diffusionsvorgang der Ionen aufgefasst. Die Ionen verteilen sich zwischen den beiden Phasen, welche die kolloidale Lösung darstellen; aber dem Nernstschen Prinzip gemäss wird diese Verteilung eine ungleiche sein. Jedes Ion hat seine spezifische Löslichkeit in jeder der beiden Phasen. Es resultiert also eine Änderung des Potentialunterschiedes zwischen den beiden Phasen. Die Oberflächenspannung ändert sich infolgedessen ebenfalls.

Je kleiner der Potentialunterschied zwischen den beiden Phasen, desto grösser die Oberflächenspannung. Wenn der Potentialunterschied gleich 0 wird, sollte die Oberflächenspannung ihren Maximalwert er-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **20, 101 (1879)**.

reichen. Dem ist jedoch nicht so. van Laar[1]) hat gezeigt, dass die Oberflächenspannung im System Quecksilber—verdünnte Schwefelsäure ihren Maximalwert schon erreicht, wenn die Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen 40 Millivolt beträgt.

Gegen die Bredigsche Auffassung sind durch Billitzer und Freundlich wichtige Bedenken angeführt worden, welche ihr jede Gültigkeit, wenigstens für die von genannten Forschern untersuchten Sole, absprechen.

Billitzer[2]) hat den Potentialunterschied zwischen einem sehr kleinen Platinkügelchen und reinem Wasser experimentell gemessen; Zusatz von Chlorkaliumlösung zu dem umgebenden Wasser hatte eine Vergrösserung des Potentialunterschiedes zur Folge. Alkoholzusatz aber erniedrigte dasselbe. Wie bekannt, wirkt Chlorkalium augenblicklich koagulierend auf ein Platinsol, Alkohol dagegen nur nach längerer Zeit. Wenn das Platinkügelchen einem Platinteilchen in einem Platinsol in seinem Verhalten gleich zu setzen ist, so folgt aus Billitzers Experiment, dass die Koagulation nicht infolge der Abnahme des Potentialunterschiedes zwischen Kolloidteilchen und Wasser eintritt.

Freundlichs[3]) Beweise gegen die Richtigkeit der Bredigschen Theorie beziehen sich auf das Verhalten der Salze mit polyvalenten Ionen den Solen gegenüber. Wie bekannt und im experimentellen Teile dieser Arbeit auch für die Silbersole bestätigt, ist die koagulierende Wirkung eines Salzes in erster Linie von der Valenz desjenigen Ions abhängig, dessen elektrische Ladung von entgegengesetztem Zeichen ist, als diejenige der Kolloidteilchen. Je höher diese Valenz, desto kräftiger die koagulierende Wirkung.

Bredig sucht diese merkwürdige Erscheinung auf Hydrolyse der Salze mit polyvalenten Kationen zurückzuführen und macht die dadurch gebildeten kolloidalen Hydroxyde für diese Erscheinung verantwortlich.

Freundlich hat aber gezeigt, dass die sehr stark hydrolysierten Salze des Berylliums und des Uranyls keine besonders starke koagulierende Wirkung auf das Arsensulfidsol ausüben, und dass die Grenzkonzentrationen für diese Salze von derselben Grösse sind wie die für das Chlorbaryum und andere Salze, welche der Hydrolyse nicht merklich unterworfen sind.

---

[1]) Verslagen Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam. — Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129—160 (1903).

Diesen Versuchen schliessen sich die Ergebnisse an, welche Freundlich für die Wirkung von Elektrolyten auf Ferrioxydsol gefunden hat.

Kaliumsulfat wirkt nämlich viel stärker koagulierend auf das elektropositive Ferrioxydsol als das Kaliumchlorid. Die Grenzkonzentration für das erste Salz ist 0·204 Millimol pro Liter, für das andere 9·03 Millimol pro Liter; das Kaliumnitrat hat die Grenzkonzentration 11·90 Millimol pro Liter.

Das zweiwertige Sulfation übt also eine etwa fünfzigmal stärkere Wirkung aus als das einwertige Chlor- oder Nitration. In der Lösung des genannten Salzes gibt es aber keine durch Hydrolyse entstandene Kolloidsubstanz, welche für diese stärkere Wirkung verantwortlich gemacht werden kann.

Auch aus der Arbeit von W. Biltz: „Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe“[1]) lassen sich einige Daten entnehmen, welche die Hydrolysetheorie endgültig widerlegen. Die Zahlen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

28 mg kolloidal gelöstes Sb_2S_3 werden gefällt durch:

Fk_2O_3	ThO_2	Al_2O_3	
32	20	20	mg als kolloidale Hydroxyde
Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3	
2·2	5·2	0·32	mg in eine Lösung eines Salzes von *Fe*, *Th* od. *Al*.

29 mg kolloidal gelöstes As_2S_3 werden gefällt durch:

Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3	
13	6	2	mg als kolloidales Hydroxyd
Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3	
0·6	1·0	0·13	mg in Lösung eines Salzes von *Fe*, *Th* oder *Al*.

Es fällt einem sofort auf, dass die koagulierende Wirkung der kolloidalen Hydroxyde als Sole viel zu schwach ist, um den starken Einfluss der Valenz erklären zu können: 32 mg Eisenoxyd als Eisenoxydsol fällen 28 mg Schwefelantimon, dasselbe vermag eine Lösung von einem Ferrisalz zu leisten, welche so viel Salz enthält, wie mit 2·2 mg Eisenoxyd äquivalent ist.

Die Bredigsche Theorie kann also keine Erklärung geben für den Koagulationsprozess im allgemeinen. Sie stösst auf unwiderlegbare Schwierigkeiten bei allen den Solen, für welche das Gesetz der Valenz der Ionen als Abart für ihre Koagulationskraft gültig ist, und das ist der Fall für die meisten der bisher auf ihr Verhalten Elektrolyten gegenüber quantitativ geprüften Sole.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).

H. Freundlich[1]) hat versucht, mittels einer Hypothese über die Geschwindigkeit der Diffusion der Ionen das Valenzgesetz mittels Bredigs Theorie zu erklären.

Die Oberfläche der Kolloidteilchen besässe die Fähigkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit desjenigen Ions stark zu vergrössern, dessen elektrische Ladung im Zeichen der des Kolloidteilchens entgegengesetzt ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit des andern Ions, dessen elektrische Ladung das gleiche Zeichen hat, nämlich diejenige des Kolloidteilchens, würde stark herabgesetzt oder nähme bis zu Null ab. Diese Geschwindigkeitsänderungen wären in erster Linie von der Valenz der Ionen abhängig. Je höher die Valenz des Ions, desto grösser die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit.

Freundlich nennt die Oberfläche der Kolloidteilchen permeabel für das eine, impermeabel für das andere Ion.

Betrachten wir den Fall, dass einem Arsensulfidsol das eine Mal Kaliumsulfat, das andere Mal Kaliumchlorid zugesetzt wird. In beiden Fällen wird der Hypothese Freundlichs gemäss das Kaliumion mit grosser Geschwindigkeit in die Kolloidteilchen hineindiffundieren. Das Chlorion wird sehr langsam, das Sulfation noch langsamer, vielleicht gar nicht hineindiffundieren.

Der Potentialunterschied zwischen Kolloid und Wasser würde am grössten sein, wenn das Kolloid alle positiven Kaliumionen, das Wasser alle negativen Chlor- oder Sulfationen enthielt. Nun ist aber für das Kaliumsulfat die Sachlage in dieser Hinsicht besser als für das Chlorkalium. Den Sulfationen wird der Eintritt in das Kolloid viel energischer verweigert, wie den Chlorionen. Daraus folgt, dass Kaliumsulfat schon bei geringern Konzentrationen Koagulation hervorrufen wird als das Kaliumchlorid. Dem ist aber nicht so: Freundlich findet für die Grenzkonzentration des Kaliumsulfats 91·5, für die des Chlorids 69·1. Dasselbe Verhalten findet man bei den übrigen Sulfaten und Chloriden. Immer wirken die Sulfate schwächer als die Chloride, z. B. Berylliumsulfat 1·13, Berylliumchlorid 0·936, Zinksulfat 1·13, Zinkchlorid 0·956.

Diese Folgerung der Hypothese steht also mit den Versuchsergebnissen nicht im Einklang; um eine Übereinstimmung zu erzielen, muss man annehmen, dass nur das Ion mit entgegengesetzter Ladung der genannten Geschwindigkeitsänderung unterworfen ist. Diese Annahme aber ist in Widerspruch mit den Attraktionsgesetzen, welche für elektrisch geladene Körper gültig sind. Die Ursachen der Geschwindigkeits-

---

[1]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 129—160 (1903).

änderungen ist eigentlich die elektrische Anziehung und Abstossung, welche die geladenen Kolloidteilchen auf die ebenfalls geladenen Ionen ausüben. Nimmt man für das eine Ion eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit, das heisst eine elektrische Anziehung an, so kann man dem andern Ion eine Geschwindigkeitsabnahme, das ist eine elektrische Abstossung nicht absprechen. Ich glaube nicht, dass der Koagulationsprozess mittels Diffusionsvorgangs überhaupt erklärt werden kann; auch kann die Oberflächenspannung bei der Koagulation der meisten Sole nicht die grosse Rolle spielen, welche ihr oft zuerteilt worden ist.

Wenn man sich die Sole vorstellt als Gebilde zweier Phasen mit sehr grosser Berührungsoberfläche, so gibt es zwei Möglichkeiten: Die Berührungsoberfläche hängt zusammen, oder sie tut dies nicht. Im erstern Falle würde man sich das Sol vorzustellen haben als ein wabiges Gerüst von Kolloid, welches Wasser gelöst hat, umgeben von der wässerigen Lösung des Kolloids selbst. Im letztern Falle besteht das Sol aus einer Anzahl nicht zusammenhängender Partikelchen des Kolloids, welche durch gewisse Einflüsse der Wirkung der Schwerkraft nicht gehorchen und im Wasser, welches etwas Kolloid gelöst hat, verteilt bleiben.

Derartige Einflüsse können zum Beispiel vom Potentialunterschiede zwischen den Kolloidpartikelchen und der umgebenden Flüssigkeit ausgehen, oder die Wassermolekeln üben eine gewisse Anziehung auf die Kolloidteilchen aus, welche sie dem Einfluss der Schwerkraft entzieht. Es leuchtet ein, dass eine Salzlösung auf ein Sol mit zusammenhängender Berührungsoberfläche der beiden Phasen auf ganz andere Weise einwirkt, als auf ein Sol, das aus einzelnen in Wasser verteilten Partikelchen besteht.

Die sehr dünnen Wände, Schaumwände, welche das wabige Gerüst der Kolloidphase bilden, stellen der Diffusion von Ionen keine grossen Hindernisse in den Weg. Sie werden sich dem Nernstschen Prinzip gemäss zwischen Kolloidphase und Wasserphase verteilen. Zwischen den beiden Phasen des Soles wird ein Potentialunterschied entstehen, wenn dieser nicht schon vorhanden war, was sehr wahrscheinlich stets der Fall sein wird. Die Oberflächenspannung wird sich ändern: sie kann zu- oder abnehmen. Nimmt sie zu, so wird das wabige Gerüst sich zusammenziehen. Das Sol wird eine grössere innere Reibung bekommen und als Ganzes gerinnen. Die Kontraktion der Schaumwände wird immer fortschreiten, und allmählich wird Wasser ausgepresst.

Nimmt die Oberflächenspannung ab, so wird die Viskosität des Sols abnehmen. Vielleicht ist die Abnahme der Viskosität eines Gelatine-

sols[1]) auf Zusatz von Chlornatriumlösung auf diese Weise zu erklären.

Zu den Solen der ersten Gruppe zähle ich Gelatinesol, Leimsol, Eiweissol, Kieselsäuresol; zu denen der zweiten Gruppe alle Metallsole, Sulfidsole und Metallhydroxydsole.

Die Wirkung der Salze mit polyvalenten Ionen auf die Sole der ersten Gruppe ist noch sehr wenig untersucht.

Als Untersuchungsmethode wird sich die Bestimmung der Viskosität als die geeignetste erweisen. Man würde am besten folgendermassen verfahren: Man stellt Mischungen her von bestimmten Mengen des Sols mit einer bestimmten Menge von verschiedenen äquimolekularen Salzlösungen. Die innere Reibung dieser Mischungen wird nach bestimmten Zeiten bestimmt. So würde man für jedes Salz eine Kurve erhalten, deren Verlauf über die koagulierende Wirkung Aufschluss gibt.

Schroeder[2]) hat am Gelatinesol Beobachtungen in dieser Weise gemacht, aber nur Salze mit monovalenten Ionen untersucht. Hardy[3]) hat die Wirkung von polyvalenten Ionen auf Kieselsäure- und Eiweisssol untersucht.

Aus seinen Zahlen kann man aber eine genaue Vergleichung machen zwischen den verschiedenen Salzen; der Einfluss der Valenz der Ionen ist jedoch deutlich.

Die Sole der zweiten Gruppe (also diejenigen, welche aus fein zerteilten Partikelchen bestehen, welche sich in Wasser, das etwas Kolloid gelöst hatte, schwebend erhalten) sind dagegen in bezug auf die Wirkung, welche Elektrolyte auf sie ausüben, weitgehend untersucht. Auch über die Natur der Kolloidpartikelchen liegen Beobachtungen vor. Ehrenhaft[4]) hat gezeigt, dass die Kolloidpartikelchen in den Metallsolen fest und metallisch sind. Sie reflektieren und polarisieren das Licht auf genau dieselbe Weise wie metallische Partikelchen.

Wird einem Metallsol ein Elektrolyt zugesetzt, so ist kaum eine Diffusion der Ionen in diese festen Partikelchen anzunehmen. Die Wirkung, welche die Ionen auf die Metallpartikelchen ausüben, ist zurückzuführen auf die Bewegung dieser Teilchen im elektrischen Felde. Zwischen den Ionen mit entgegengesetzter Ladung besteht ein kräftiges elektrisches Feld. Die Kolloidteilchen werden also in Bewegung ver-

---

[1]) Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, **75** (1903).
[2]) Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, **75** (1903).
[3]) Hardy, Proc. Royal Soc. **66**, **110**.
[4]) Drud. Ann. **11**, **489**.

setzt, und diese Bewegung wird nach dem Kation gerichtet sein, wenn das Sol elektronegativ, und nach dem Anion, wenn das Sol elektropositiv ist. Die Kolloidteilchen werden sich also je nach ihrem elektrischen Charakter um das Kation oder das Anion vereinigen zu grössern Komplexen, welche zu Boden sinken. Man kann sich aber auch vorstellen, dass die Kolloidpartikelchen in ihrer Bewegung zusammenstossen und, auch ohne ein Ion einzuschliessen, durch das Zusammenprallen einen grössern Komplex bilden. Die Molekularanziehung muss in diesem Falle die elektrische Abstossung überwinden.

Diese Komplexe sind also mit dem umgebenden Wasser nicht isoelektrisch. Die Komplexe, welche Ionen einschliessen, können elektroneutral sein, wenn die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen von denen der eingeschlossenen Ionen neutralisiert worden sind. Aber diese Elektroneutralität soll nur kurze Zeit bestehen. Denn der neutrale Komplex wird in Berührung mit der umgebenden Flüssigkeit eine neue Ladung bekommen. Die einzige Ursache für das Zubodensinken der Komplexe ist die Wirkung der Schwerkraft. Das Zusammenbringen der Kolloidteilchen zu Komplexen der erforderlichen Grösse ist der elektrischen Wirkung der Ionen zu verdanken.

Das Zusammenbringen der Kolloidteilchen durch die Ionen wird ein messbare Zeit in Anspruch nehmen, wenn die Zahl der Ionen gering oder ihre Valenz, das heisst ihre elektrische Ladung klein ist. Es lässt sich denken, dass ein geringer Zusatz eines Elektrolyten den Kolloidteilchen zu wenig kinetische Energie zuführt, um beim Zusammenprallen dauernd zu Komplexen vereinigt zu werden; auch ist die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der Ionen mit den Kolloidteilchen geringer bei geringerer Ionenkonzentration. So würde sich erklären lassen, dass geringer Zusatz einer Salzlösung keine Präzipitation innerhalb messbarer Zeit hervorruft.

Eine andere Erscheinung, welche sich auch mittels obiger Auffassung erklären lässt, ist die folgende: Zusatz einer bestimmten Salzmenge zu einem Sol auf einmal verursacht unmittelbar Präzipitation. Wird dieselbe Menge innerhalb längerer Zeit zugesetzt, so bleibt die Präzipitation aus. Man kann also ein Sol an die Anwesenheit einer Anzahl Ionen gewöhnen, ohne dass Präzipitation eintritt. Betrachten wir zuerst den Fall, dass die ganze Salzmenge auf einmal dem Sole zugesetzt wird. Die Menge soll so bemessen sein, dass sie eben zur Koagulation der bestimmten Menge Sol ausreicht. Am Orte, wo die Salzlösung in das Sol hineinfliesst, wird eine grosse Ionenkonzentration entstehen. Das elektrische Feld wird stark genug sein, um die Kolloid-

teilchen an diesem Orte mit solcher Geschwindigkeit in Bewegung zu setzen, dass sie beim Zusammentreffen zu grössern Komplexen, vereinigt bleiben. Wird nun durchgemischt, so wird die Koagulation scheinbar durch die ganze Flüssigkeit auftreten. Lässt man jetzt die Flüssigkeit ruhig stehen, so setzen sich die grössern Komplexe ab, und diese werden auch kleine Teilchen mit hinunter reissen, und nach einiger Zeit werden auch die Ionen die übrigen Kolloidpartikelchen zusammengetrieben haben, und das Kolloid wird vollständig ausgefällt sein. Aber eine augenblickliche totale Koagulation hat nicht stattgefunden. Es leuchtet ein, dass, wenn man imstande wäre, in äusserst kurzer Zeit die gleiche Salzmenge im gleichen Volumen des Sols gleichmässig zu verteilen, die örtliche Koagulation nicht eintreten würde; nach dem oben Gesagten wird es deutlich sein, dass augenblickliche Koagulation jetzt ebensowenig stattfinden wird. Wenn man eine Salzmenge nach und nach zufügt und nach jedem Zusatz wartet, bis eine mögliche homogene Mischung entstanden ist, so lässt sich erwarten, dass auf diese Weise eine teilweise Koagulation eintreten wird, und dass zur völligen Ausfällung des Kolloids weiterer Zusatz von Salzlösung nötig ist.

Die Erklärung für den starken Einfluss der Valenz der Ionen ist in der Whethamschen Theorie dieser Wirkung enthalten. Billitzer[1]) hat sie neuerdings in seiner Theorie der Kolloide und Suspensionen herangezogen.

Whethams Auffassung erklärt nicht nur den qualitativen Einfluss der Valenz, sondern gibt auch einen mathematischen Ausdruck für die Grösse desselben. Die experimentell bestimmten Zahlen stimmen im grossen und ganzen mit den aus der Whethamschen Formel berechneten überein.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 307 (1903).

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

X. Teil. Lösende Kraft und Dielektrizitätskonstante.

Von

P. Walden.

Bereits in meiner fünften[1]) Abhandlung habe ich den Versuch gemacht, zwischen der lösenden Kraft einer Reihe von organischen Medien und ihren sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften einen Zusammenhang aufzufinden. Ausgehend von einem binären Elektrolyten (Salz) und mit Zuhilfenahme des von Abegg und Bodländer geprägten Begriffes der Elektroaffinität, hatte ich insbesondere die Wechselbeziehung zwischen der lösenden und der dissociierenden Kraft der Solvenzien geprüft. Hierbei ergab sich aus dem experimentellen Material der Schluss, dass tatsächlich ein angenäherter Parallelismus zwischen dem Lösungsvermögen und der dissociierenden Kraft der Medien besteht, bzw. die Lösungsmittel mit grosser Dielektrizitätskonstante auch eine grosse lösende Kraft dem gewählten Salz $N(C_2H_5)_4J$ gegenüber haben, während die geringste Lösungstendenz mit kleinen Dielektrizitätskonstanten parallel geht. Dieses Ergebnis findet sein Analogon in den Untersuchungen von V. Rothmund[2]); bekanntlich hatte dieser Forscher ermittelt, dass die verschiedenen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer gegenseitigen Löslichkeit ebenfalls annähernd nach der Reihe ihrer Dielektrizitätskonstanten sich anordnen. Des weitern sei daran erinnert, dass ganz neuerdings J. J. van Laar[3]) eine theoretische Ableitung für die Beziehung zwischen Löslichkeit und Ionisierungstendenz gegeben, bzw. einen allgemeinen Ausdruck für die Löslichkeit eines beliebigen Elektrolyten in einem beliebigen Lösungsmittel ermittelt hat[4]).

Die Fortführung meiner Studien über nichtwässerige Lösungen hat

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 683 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 490 (1898), sowie sein Werk: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 118 (Leipzig, 1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 567 (1907); **59**, 212 (1907).

[4]) Vgl. dazu: E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 305 (1907).

mich auch die Frage nach der Bildungsgeschwindigkeit des von mir als „Normalelektrolyt“ gewählten Salzes $N(C_2H_5)_4J$ aus seinen Komponenten experimentell prüfen lassen; indem ich die bereits von N. Menschutkin studierte Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid weiter verfolgte, habe ich aufs neue das Lösungsvermögen der verschiedenen Solvenzien dem Reaktionsprodukt, also demselben „Normalelektrolyten“ $N(C_2H_5)_4J$ gegenüber heranziehen müssen, da zwischen der Bildungsgeschwindigkeit des Salzes aus seinen Komponenten und seiner Löslichkeit in den betreffenden Lösungsmitteln ein augenscheinlicher Parallelismus sich nachweisen liess[1]). Im Zusammenhange damit habe ich einige weitere Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt und aufs neue die Wechselbeziehung zwischen dem Lösungsvermögen und der Dielektrizitätskonstante der Medien untersucht.

Um nun die Löslichkeit eines gegebenen Stoffes in den verschiedenen Solvenzien engstens mit den letztern zu verknüpfen, erschien es mir zweckdienlicher zu sein, beiderseits molare Verhältnisse[2]) statt der gewöhnlichen Gewichts- oder Volumenprozente in Betracht zu ziehen. Wir wollen demnach die Löslichkeit in Molekularprozenten ausdrücken, d. h. angeben, wieviel Mole des Salzes in 100 Molen der Lösung enthalten sind. Wenn n die Anzahl Mole des gelösten Salzes, N — die Anzahl Mole des Solvens bedeuten, dann beträgt die Löslichkeit in Molekularprozenten $\mu = \frac{n\,.\,100}{n + N}$.

Als Versuchsobjekt diente das Salz Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, welches durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt und durch Trocknen bei 100° von aller Feuchtigkeit befreit worden war. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit folgenden Solvenzien neu vorgenommen[3]): Äthylalkohol (über Ätzkalk destilliert), Isoamylalkohol, Paraldehyd (über Natrium destilliert), Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon, Methylformiat und Brombenzol (beide mit geglühter Pottasche behandelt); vor dem Gebrauch waren sie frisch destilliert worden. Das feingepulverte Salz wurde mit dem entsprechenden Solvens übergossen; durch Erwärmen des festverschlossenen Kölbchens auf 60° (beim Methylformiat bis zum Siedepunkt) wurde eine gesättigte Lösung hergestellt,

---

[1]) Vgl. Chemiker-Zeitung **31**, 904 (1907).

[2]) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch II², 612 (1899); J. v. Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 140 (1900); Küster, Lehrbuch, S. 369ff. (1907).

[3]) Die auf Wasser, Nitromethan, Acetonitril, Propionitril und Aceton bezüglichen Löslichkeiten der Tabelle 1 sind meinen frühern Mitteilungen (Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, **504**ff. [1907]; **55**, 698 [1906]) entnommen.

welche noch freies Salz als Bodenkörper aufwies. Die Kölbchen wurden alsdann in den Thermostaten bei 25° gebracht und unter häufigem Schütteln etwa 3—4 Stunden stehen gelassen. Mit einer Pipette wurden je 10 ccm, bzw. Multipla davon, entnommen, gewogen und mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach Volhard titriert, nachdem durch Zusatz von 96 %igem Äthylalkohol und Wasser die Lösung homogen gemacht worden war. Hierdurch konnten die Löslichkeiten sowohl in Grammen auf 100 ccm der Lösung, als auch auf 100 g der Lösung ermittelt werden.

Es bedeuten also c = Gramme Salz auf 100 ccm Lösung,
p = „ „ 100 g Lösung,
V = Anzahl Liter auf 1 Mol des Salzes,

sämtlich bezogen auf die Temperatur von 25°.

Nachstehend lasse ich die in c, p und V gefundenen Löslichkeiten folgen; die tabellierten Daten sind als Mittelwerte aus mehrern Einzelbeobachtungen entnommen worden. In der letzten Vertikalreihe sind unter μ die in Molekularprozenten ausgedrückten Löslichkeiten aufgeführt worden.

Tabelle 1.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, $M = 257{\cdot}1$.

Lösungsmittel	Molekulargewicht	Löslichkeit bei 25°			
		c	p	V	μ
1. Wasser, H_2O	18·02	36·33	32·9	0·707	3·318
2. Nitromethan, CH_3NO_2	61·03	5·375	4·724	4·61	1·163
3. Acetonitril, CH_3CN	41·03	2·966	3·747	8·67	0·6175
4. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	123·08	0·504	0·422	51·0	0·2026
5. Propionitril, C_2H_5CN	55·05	0·771	0·990	33·3	0·2136
6. Äthylalkohol, C_2H_5OH	46·04	0·874	1·113	29·4	0·2011
7. Benzonitril, C_6H_5CN	103·08	0·452	0·451	56·9	0·1813
8. Aceton, CH_3COCH_3	58·05	0·249	0·316	103·3	0·0718
9. Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$	120	0·1298	0·127	198·1	0·0594
10. Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88·1	0·0708	0·0890	363	0·0305
11. Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$	132·1	0·0364	0·0368	706	0·0189
12. Methylformiat[1]), $HCOOCH_3$	60·0	0·0309	0·0321	832	0·00751
13. Brombenzol[1]), C_6H_5Br	157·0	0·0090	0·00604	2860	0·00369

Die benutzten 13 Solvenzien gehören den verschiedenartigsten chemischen Typen an; neben Wasser haben wir Körper der Fett- und aromatischen Reihe: Alkohole (6 und 10), Aldehyde (11), Ketone (8 und 9), Ester (12), Nitroverbindungen (2 und 4), Cyanverbindungen (3, 5

[1]) Über die elektrische Leitfähigkeit dieses Salzes, sowie des Tetrapropylammoniumjodids in dem Methylformiat, Brombenzol und Äthylbromid werde ich demnächst berichten.

und 7), sowie Halogenkohlenwasserstoffe (13). Die chemische Natur dieser Medien äussert sich nun in bezug auf die Löslichkeit des gewählten Salzes in augenscheinlicher Weise. Vergleichen wir z. B. die c-Werte der äussersten Glieder miteinander, so sehen wir, dass sie zueinander im Verhältnis von rund 4040 : 1 stehen; während zum Lösen eines Mols Salz einerseits nur 0·707 Liter Wasser erforderlich sind, bedarf es andererseits dazu 2860 Liter Brombenzol.

Um zu prüfen, wie diese so verschiedene Lösungskraft der Medien mit den Dielektrizitätskonstanten der letztern zusammenhängt, haben wir die nachstehende Tabelle 2 zusammengestellt. Hierbei bot sich eine erhebliche Schwierigkeit dar. Die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist bekanntlich keine wirkliche Konstante, sondern hängt ab von der Wellenlänge der Schwingungen, durch die sie gemessen wird („elektrische Dispersion")[1]; ausserdem verändert sie sich auch mit der Temperatur. Die in der Literatur vorliegenden Werte[2]) für die Dielektrizitätskonstante ε beziehen sich aber im allgemeinen teils auf Wellenlängen $\lambda = \infty$ oder $\lambda > 10^4$ cm, teils auf λ = ca. 75 cm (Drudes Methode). Nun zeigen z. B. hydroxylhaltige Körper eine erhebliche „anomale Absorption" (Drude); die Dielektrizitätskonstante ε ist aber für solche Körper bei langsamen elektrischen Schwingungen wesentlich grösser als bei schnellen Schwingungen. Z. B.:

	$\lambda = \infty$	λ = ca. 75 cm	λ = 0·4 cm
Äthylalkohol : ε =	25·9 (Nernst)	23·0 (Drude)	5·02 (Lampa)
Amylalkohol : ε =	15·95 „	5·51 „	
Glycerin : ε =	56·2 (Thwing)	25·4 „	2·6 „

Umgekehrt weisen Körper, die nichtabsorbierend sind, eine normale Dispersion auf, d. h. mit einer Zunahme von λ tritt eine relativ geringe Abnahme von ε ein (Drude). Z. B.:

	$\lambda = \infty$	λ = 120 m	λ = 2 m	λ = 74 cm	λ = 38 cm	λ = 0·4 cm
Aceton : ε =	17	21·8	20·6	20·9	22·0	—
t = 15°	(Drude)	(Thwing)	(Drude)	(Drude)	(Drude)	
Wasser : ε =	80·9	74·9	80·6	81·7	83·6	90·2
t = 17°	(Heerwagen)	(Thwing)	(Drude)	(Drude)	(Drude)	(Lampa)

Da nun „bei langsamen Schwingungen überhaupt keine anomale Absorption beobachtet wird" (Drude), so empfiehlt es sich für unsere Zwecke, d. h. für den Vergleich von Solvenzien der verschiedensten

---

[1]) Vgl. Winkelmann, Handbuch der Physik, IV[1], 92 (1905).

[2]) Vgl. Winkelmann, (l. c.) S. 135; Drude, Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 308 (1897); Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 765 (1905).

Konstitution, solche Dielektrizitätskonstanten ε zu verwenden, welche mit langsamen Schwingungen, also grossen Wellenlängen λ ermittelt worden sind; hierbei würden die durch anomale Absorption bedingten Störungen in den ε-Werten in Fortfall kommen. Leider erweisen sich die vorliegenden Daten über die Dielektrizitätskonstanten als unvollständig, da die ε-Werte für ganze Körperklassen, z. B. die Nitrile, nur für eine Art elektrischer Schwingungen (λ = ca. 75 bis 84 cm) bestimmt worden sind. Nach den Messungen von Drude, Schlundt, Augustin, Coolidge u. a. können wir aber annehmen, dass z. B. Acetonitril, Propionitril, Kohlenwasserstoffe, Nitroäthan keine oder nur eine sehr geringe Absorption besitzen (während Körper wie Benzaldehyd, Benzonitril, Benzylcyanid, Monobromnaphtalin, Nitrobenzol, Furfurol, Salicylaldehyd, Ester der aromatischen Säuren eine deutlich messbare Absorption schneller elektrischer Schwingungen, also eine anomale Dispersion zeigen). Es dürften demnach nur relativ geringe Differenzen zwischen den ε-Werten dieser Nitrile einesteils für langsame, andernteils für sehr schnelle Schwingungen vorhanden sein. Eine gewisse Unsicherheit bleibt aber immerhin bestehen. Hierzu kommt noch der Einfluss der Temperatur; im allgemeinen nimmt die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Temperatur ab, wobei — je nach dem Medium — der Temperaturkoeffizient verschiedene Werte aufweist. Für die Meistzahl der in Frage kommenden Medien sind jedoch die Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten bisher nicht bekannt. Schliesslich sei noch auf die Versuchsfehler hingewiesen; so z. B. schwanken für Äthylalkohol die ε-Werte bei $\lambda = \infty$ zwischen $\varepsilon = 27{\cdot}4$ (Winkelmann) und 24·3 (Donle), für Aceton zwischen $\varepsilon = 17$ (Drude) und ca. 25 (Abegg) bei $\lambda = \infty$, für Nitrobenzol ($\lambda = \infty$, bzw. 1200 cm) $\varepsilon = 32{\cdot}2$ (Thwing) und 37·8 (Abegg und Seitz), und für Wasser (bei 20° und $\lambda = \infty$ bis 1200 cm): $\varepsilon = 79{\cdot}6$ (Heerwagen) bis 73·9 (Thwing).

In der nachstehenden Tabelle haben wir die meist für etwa 20° bestimmten Werte der Dielektrizitätskonstanten ε zusammengefasst, indem wir nach Möglichkeit die unter Anwendung langer Wellen $\lambda = \infty$, bzw. $> 10^4$ cm bis 1200 cm erhaltenen Werte bevorzugten. Im Falle erheblicher Differenzen und Unsicherheiten zwischen den ε-Werten für verschiedene Schwingungen und bei Stoffen, die als nichtabsorbierend angesehen werden (z. B. Nitromethan, Methylformiat, Brombenzol u. a.), wurden die Mittelwerte verwendet. Es resultiert alsdann folgender Gang der ε-Werte und der molaren Löslichkeiten.

Tabelle 2.

Tetraäthylammoniumjodil, $N(C_2H_5)_4J$.

Lösungsmittel	Löslichkeit μ bei 20 bis 25°	Dielektrizitätskonstante ε bei 20 bis 25° Wellenlänge λ	ε	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$ = Konstante	im Mittel
Wasser	3·318	∞	77·95	51·9	50·5
		ca. 1200	73·92	49·2	
Nitromethan	1·163	ca. 1200	53·36	53·6	46·0
		84	40·4	38·4	
Acetonitril	0·6175	84	36·4	42·8	42·8
Nitrobenzol	0·2026	ca. 1200	32·2	54·8	54·8
Propionitril	0·2136	75	27·2	45·5	45·5
Äthylalkohol	0·2011	∞	27·4	46·8	45·5
		∞	25·8	44·1	
Benzonitril	0·1813	75	26·0	45·9	45·9
Aceton	0·0718	ca. 1200	21·85	52·6	51·2
		73	20·7	49·8	
Acetophenon	0·0594	∞	18·6	47·7	47·7
Amylalkohol	0·0305	∞	14·98	48·0	48·0
Paraldehyd	0.0189	84	ca. 11·8	44·3	44·3
Methylformiat	0·00751	∞	9·9	50·6	48·1
		73	8·9	45·6	
Brombenzol	0·00369	∞	9·8	63·5	48·9
		75	5·3	34·3	
				Mittelwert = 48	

Es ergibt sich, dass zwischen der in Molarprozenten μ ausgedrückten Löslichkeit des betreffenden Körpers und den Dielektrizitätkonstanten ε der reinen Solvenzien ein enger Parallelismus besteht; die grössten Löslichkeiten treffen wir bei den Solvenzien mit hohen Dielektrizitätskonstanten an, und die lösende Kraft der Medien nimmt in derselben Reihenfolge ab, wie die Dielektrizitätskonstante abnimmt. (Nitrobenzol weist eine Unregelmässigkeit auf.) Vergleichen wir statt der μ-Werte die Kubikwurzeln derselben, so finden wir, dass im allgemeinen die Dielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2 der verschiedenen Medien sich verhalten wie die Kubikwurzeln aus den betreffenden Löslichkeiten μ_1, μ_2 des gegebenen Salzes:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{\mu_1}}{\sqrt[3]{\mu_2}}, \text{ bzw. } \frac{\varepsilon_1}{\sqrt[3]{\mu_1}} = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt[3]{\mu_2}} = \text{Konstante} = 48.$$

Die linearen Löslichkeiten $\mu^{1/3}$ sind also proportional den ε-Werten der reinen Solvenzien. Wenn man beachtet, dass für die 13 Solvenzien die Löslichkeiten μ zwischen Werten schwanken, die im Verhältnis von etwa 1 : 1000 stehen, und wenn man andererseits die besprochenen Unsicherheiten in den Daten für ε in Betracht zieht, so wird man immer-

hin die Konstanz des Ausdrucks $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}} = 48$ als befriedigend betrachten müssen. —

Dass eine analoge Beziehung auch für das Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, existiert, soll durch die nachstehende Tabelle illustriert werden.

Tabelle 3.

Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$.
$M = 313{\cdot}2$.

	Mol.-Gewicht M_0	Löslichkeit[1]) p bei 25°	Löslichkeit μ bei 25°	Dielektr.-Kraft ε bei ca. 20°	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{\mu}}$	V in Liter Lösung pro 1 Mol Salz
Acetonitril, CH_3CN	41·03	21·77	3·52	36·4	23·9	1·68
Benzonitril, C_6H_5CN	103·08	8·35	2·91	26·0	18·2	3·71
Propionitril, C_2H_5CN	55·05	10·295	1·977	27·2	21·7	3·77
Aceton, CH_3COCH_3	58·05	4·647	0·895	21·9	22·7	8·42
Äthylbromid, C_2H_5Br	109·0	0·1868	0·0651	9·7 8·9	24·1 22·1	117·6
				im Mittel 23		

Die vorstehende, empirisch ermittelte Beziehung zwischen der Löslichkeit in Molarprozenten μ und der Dielektrizitätskonstante ε der reinen Solvenzien erinnert an die theoretisch gewonnene Wechselbeziehung zwischen der Ionenkonzentration C eines binären Elektrolyten in zwei Lösungsmitteln (nach Herstellung des Verteilungsgleichgewichts) und den Dielektrizitätskonstanten ε der letztern; bekanntlich leiteten hierfür Malmström[2]) und E. Baur[3]) den Satz ab:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\sqrt[3]{C_1}}{\sqrt[3]{C_2}},$$

d. h. die Ionenkonzentrationen verhalten sich wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten. —

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 502 (1907); **55**, 709 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 797 (1905).
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 936 (1905); **12**, 725 (1906).

Riga, Physikochem. Laboratorium des Polytechnikums,
17./30. November 1907.

Berichtigung und Nachtrag zur Abhandlung: Die Entzündung von Gasgemischen durch Kompression.

Von

Lawrence Bradshaw.

In der genannten Arbeit, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, Heft 3, sind folgende Fehler zu berichtigen:

Seite 377, Zeile 4 von unten	statt	$2H_2O + O_2$	liess	$2H_2 + O_2$.
„ 380, „ 20 „ oben	„	$2H_2O + O_2$	„	$2H_2 + O_2$.
„ 381, „ 13 „ „	„	$2H_2O + O_2$	„	$2H_2 + O_2$.
„ 381, „ 19 „ „	„	$\frac{T'}{T} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\gamma - 1}$	„	$\left(\frac{T'}{T}\right)^{\gamma} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\gamma - 1}$.
„ 381, „ 25 „ „	„	13½ Atm.	„	39 Atm.

Wenn der neueste Wert für die Entzündungstemperatur von $H_2 + O_2$ angenommen wird, nämlich 600—610° (Dixon und Coward, Brit. Assoc. Report, 1907), so erhöht sich dieser letzte Wert (39 Atm.). Der Beweis wird hierdurch aber nicht entkräftigt.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche wurden zum ersten Male im Jahre 1904 veröffentlicht (Mellor, Chemical Statics and Dynamics, S. 489).

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Die Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und binären Gemischen dieser Lösungsmittel.

(Siebente Mitteilung.)

Von

Harry C. Jones und W. R. Veazey[1].

(Mit 21 Figuren im Text.)

Zu Anfang der Wiedergabe dieser siebenten Untersuchung auf diesem Gebiete erscheint es wünschenswert, die als Resultat der vorhergehenden sechs Untersuchungen erzielten Schlussfolgerungen kurz zusammenzufassen.

Die Untersuchung von Lindsay[2]) umfasste die folgenden Lösungsmittel: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol und Gemische aus je zweien dieser Stoffe. Die Elektrolyte, die er in diesen Lösungsmitteln auflöste, waren Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Strontiumjodid, Kadmiumjodid, Lithiumnitrat und Ferrichlorid.

In Gemischen von Methylalkohol und Wasser fand sich bei allen Salzen mit Ausnahme von Kadmiumjodid ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit. Ein Minimum fand sich auch in Äthylalkohol—Wassergemischen, besonders bei 0°, welches Minimum bei 25° verschwand. Gemische von Methylalkohol mit Äthylalkohol zeigen kein Leitfähigkeitsminimum, aber in dem 50%igen Gemisch dieser Lösungsmittel ist die molekulare Leitfähigkeit aufgelöster Elektrolyte kleiner als das Mittel aus den Leitfähigkeiten in den reinen Lösungsmitteln. Eine Erklärung, die wir für das Leitfähigkeitsminimum in den Lösungsmittelgemischen angegeben haben, war, dass in diesen associierten Lösungsmitteln jedes Lösungsmittel die Association des andern vermindere. Da das Dissociationsvermögen eine Funktion der Association eines Lösungsmittels ist, so wird alles, was seine Association vermindert, auch sein Dissociationsvermögen vermindern. Die Wirkung der Vermischung

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Amer. chem. Journ. 28, 329 (1902).

zweier dissociierender Lösungsmittel wird daher die sein, dass die Association und folglich auch das Dissociationsvermögen beider vermindert wird. Ein Gemisch von zwei solchen Lösungsmitteln wird daher weniger dissociieren als jedes Lösungsmittel für sich, und die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in einem solchen Gemisch wird kleiner sein, als in den reinen Lösungsmitteln — die Leitfähigkeitskurve wird durch ein Minimum gehen.

Diese Erklärung würde das Leitfähigkeitsminimum in den Lösungsmittelgemischen rechtfertigen. Die fundamentale Frage indessen ist: Ist die Erklärung richtig?

Wir haben jetzt den experimentellen Beweis dieser Frage betrachtet. Das Molekulargewicht des Alkohols, wenn er im Wasser gelöst ist, ist im allgemeinen normal, d. h. die Moleküle des Alkohols sind so einfach wie möglich. In reinen Alkoholen hingegen sind die Moleküle ganz komplex, wie sich dies nach der Oberflächenspannungsmethode von Ramsay und Shields zeigt. Das Wasser hat demnach die komplexen Alkoholmoleküle in die einfachern aufgespalten.

Eine direktere Beweisreihe, die sich auf dieses Problem bezieht, ist durch die Arbeit von Jones und Murray[1]) geliefert worden. Sie arbeiteten mit Gemischen, die aus je zweien der folgenden Komponenten bestanden: Wasser, Ameisensäure und Essigsäure. Man erkennt, dass dies alles associierte Flüssigkeiten sind. Das Molekulargewicht jeder dieser Flüssigkeiten, wenn sie in jeder der beiden andern gelöst wurde, wurde nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt. Es stellte sich heraus, dass das Molekulargewicht um so kleiner war, je verdünnter die Lösung war, und selbst in den konzentriertesten, dem Studium zugänglichen Lösungen zeigte sich das Molekulargewicht immer niedriger, als das Molekulargewicht der Substanz in reinem, homogenen Zustand. Dies zeigte ausser Frage, dass die Wirkung einer associierten Flüssigkeit in der Verminderung der Association einer andern associierten Flüssigkeit besteht.

Die obige Erklärung für das Leitfähigkeitsminimum in den Lösungsmittelgemischen ist daher zweifellos ein wichtiger Faktor. Wir werden indessen sehen, dass dies nur einer von den das Minimum bedingenden Faktoren ist.

Die Untersuchungen von Carroll[2]) umfassten dieselben Lösungs-

[1]) Amer. chem. Journ. 30, 193 (1903). — Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 129 (1906).

[2]) Amer. chem. Journ. 32, 521 (1904). — Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 130 (1906).

mittel, die von Lindsay verwendet worden waren, d. h. Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und binäre Gemische dieser Stoffe; ausserdem wurde noch Essigsäure benutzt. Die von Carroll untersuchten Elektrolyte sind Kadmiumjodid, Natriumjodid, Calciumnitrat, Salzsäure und Natriumacetat in Gemischen von Essigsäure und Wasser.

Das Minimum in der molekularen Leitfähigkeit fand sich für Kadmiumjodid, Natriumjodid und Salzsäure in Gemischen von Methylalkohol und Wasser. Die Dissociation von Natriumjodid, Kaliumjodid und Kaliumbromid in einem 50%igen Gemisch von Methylalkohol und Wasser wurde direkt bestimmt und wurde anscheinend etwas grösser, als in reinem Wasser bei der gleichen Verdünnung gefunden.

Es wurde dann die Frage nach der Ursache des Leitfähigkeitsminimums aufgenommen. Es wurde gezeigt, dass ein Parallelismus zwischen dem Leitfähigkeitsminimum und dem Fluiditätsminimum des Lösungsmittels vorhanden war. Es wurde des weitern gezeigt, dass beide Minima bei niedrigern Temperaturen ausgesprochener sind, und dass beide an ungefähr den gleichen Punkten auftreten. Auch die Wirkung einer Temperaturerhöhung ist bei beiden Minima die gleiche, d. h. eine Verschiebung nach demjenigen Gemisch, das einen höhern Alkoholgehalt besitzt.

Aus einer quantitativen Untersuchung dieser beiden Klassen von Erscheinungen wurde die Folgerung gezogen, dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Elektrolyten, wenn dieselben in einem binären Gemisch verschiedener Alkohole und Wasser aufgelöst werden, welche Abnahme häufig von einem deutlichen Leitfähigkeitsminimum begleitet wird, grossenteils von der bei dem Vermischen der beiden Lösungsmittel eintretenden Abnahme der Fluidität des Lösungsmittels herrührt. Diese Fluiditätsabnahme vermindert die Beweglichkeit der Ionen und folglich die Leitfähigkeit.

Es wurde dann ein quantitativer Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Viskositäten angestellt. Um diesen Vergleich für verschiedene Lösungsmittel durchführen zu können, müssen wir „vergleichbar äquivalente Lösungen" betrachten, das sind Lösungen, die dieselbe Anzahl von g-Molekülen des Elektrolyten in derselben Anzahl von g-Molekülen der verschiedenen Lösungsmittel enthalten.

Das Resultat soll zeigen, dass die Leitfähigkeiten von „vergleichbar äquivalenten Lösungen" binärer Elektrolyte in solchen Lösungsmitteln, wie die Methylalkoholreihe, Aceton usw., dem Reibungskoeffizienten des fraglichen Lösungsmittels umgekehrt proportional und dem Asso-

zweier dissociierender Lösungsmittel wird daher die sein, dass die Association und folglich auch das Dissociationsvermögen beider vermindert wird. Ein Gemisch von zwei solchen Lösungsmitteln wird daher weniger dissociieren als jedes Lösungsmittel für sich, und die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in einem solchen Gemisch wird kleiner sein, als in den reinen Lösungsmitteln — die Leitfähigkeitskurve wird durch ein Minimum gehen.

Diese Erklärung würde das Leitfähigkeitsminimum in den Lösungsmittelgemischen rechtfertigen. Die fundamentale Frage indessen ist: Ist die Erklärung richtig?

Wir haben jetzt den experimentellen Beweis dieser Frage betrachtet. Das Molekulargewicht des Alkohols, wenn er im Wasser gelöst ist, ist im allgemeinen normal, d. h. die Moleküle des Alkohols sind so einfach wie möglich. In reinen Alkoholen hingegen sind die Moleküle ganz komplex, wie sich dies nach der Oberflächenspannungsmethode von Ramsay und Shields zeigt. Das Wasser hat demnach die komplexen Alkoholmoleküle in die einfachern aufgespalten.

Eine direktere Beweisreihe, die sich auf dieses Problem bezieht, ist durch die Arbeit von Jones und Murray[1]) geliefert worden. Sie arbeiteten mit Gemischen, die aus je zweien der folgenden Komponenten bestanden: Wasser, Ameisensäure und Essigsäure. Man erkennt, dass dies alles associierte Flüssigkeiten sind. Das Molekulargewicht jeder dieser Flüssigkeiten, wenn sie in jeder der beiden andern gelöst wurde, wurde nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt. Es stellte sich heraus, dass das Molekulargewicht um so kleiner war, je verdünnter die Lösung war, und selbst in den konzentriertesten, dem Studium zugänglichen Lösungen zeigte sich das Molekulargewicht immer niedriger, als das Molekulargewicht der Substanz in reinem, homogenem Zustand. Dies zeigte ausser Frage, dass die Wirkung einer associierten Flüssigkeit in der Verminderung der Association einer andern associierten Flüssigkeit besteht.

Die obige Erklärung für das Leitfähigkeitsminimum in den Lösungsmittelgemischen ist daher zweifellos ein wichtiger Faktor. Wir werden indessen sehen, dass dies nur einer von den das Minimum bedingenden Faktoren ist.

Die Untersuchungen von Carroll[2]) umfassten dieselben Lösungs-

---

[1]) Amer. chem. Journ. **30**, 193 (1903). — Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 129 (1906).

[2]) Amer. chem. Journ. **32**, 321 (1904). — Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 150 (1906).

mittel, die von Lindsay verwendet worden waren, d. h. Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und binäre Gemische dieser Stoffe; ausserdem wurde noch Essigsäure benutzt. Die von Carroll untersuchten Elektrolyte sind Kadmiumjodid, Natriumjodid, Calciumnitrat, Salzsäure und Natriumacetat in Gemischen von Essigsäure und Wasser.

Das Minimum in der molekularen Leitfähigkeit fand sich für Kadmiumjodid, Natriumjodid und Salzsäure in Gemischen von Methylalkohol und Wasser. Die Dissociation von Natriumjodid, Kaliumjodid und Kaliumbromid in einem 50%igen Gemisch von Methylalkohol und Wasser wurde direkt bestimmt und wurde anscheinend etwas grösser, als in reinem Wasser bei der gleichen Verdünnung gefunden.

Es wurde dann die Frage nach der Ursache des Leitfähigkeitsminimums aufgenommen. Es wurde gezeigt, dass ein Parallelismus zwischen dem Leitfähigkeitsminimum und dem Fluiditätsminimum des Lösungsmittels vorhanden war. Es wurde des weitern gezeigt, dass beide Minima bei niedrigern Temperaturen ausgesprochener sind, und dass beide an ungefähr den gleichen Punkten auftreten. Auch die Wirkung einer Temperaturerhöhung ist bei beiden Minima die gleiche, d. h. eine Verschiebung nach demjenigen Gemisch, das einen höhern Alkoholgehalt besitzt.

Aus einer quantitativen Untersuchung dieser beiden Klassen von Erscheinungen wurde die Folgerung gezogen, dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Elektrolyten, wenn dieselben in einem binären Gemisch verschiedener Alkohole und Wasser aufgelöst werden, welche Abnahme häufig von einem deutlichen Leitfähigkeitsminimum begleitet wird, grossenteils von der bei dem Vermischen der beiden Lösungsmittel eintretenden Abnahme der Fluidität des Lösungsmittels herrührt. Diese Fluiditätsabnahme vermindert die Beweglichkeit der Ionen und folglich die Leitfähigkeit.

Es wurde dann ein quantitativer Vergleich zwischen den Leitfähigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Viskositäten angestellt. Um diesen Vergleich für verschiedene Lösungsmittel durchführen zu können, müssen wir „vergleichbar äquivalente Lösungen“ betrachten, das sind Lösungen, die dieselbe Anzahl von g-Molekülen des Elektrolyten in derselben Anzahl von g-Molekülen der verschiedenen Lösungsmittel enthalten.

Das Resultat soll zeigen, dass die Leitfähigkeiten von „vergleichbar äquivalenten Lösungen“ binärer Elektrolyte in solchen Lösungsmitteln, wie die Methylalkoholreihe, Aceton usw., dem Reibungskoeffizienten des fraglichen Lösungsmittels umgekehrt proportional und dem Asso-

ciationsfaktor des Lösungsmittels oder dem Betrag der Dissociation der gelösten Substanz in diesem Lösungsmittel direkt proportional sind.

Dies kommt im wesentlichen auf die Behauptung hinaus, dass die Hypothese von Dutoit und Aston quantitativ für gewisse Elektrolyte in solchen Lösungsmitteln wie Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol gilt.

Obgleich der grössere Teil der Arbeit von Bassett[1]) sich mit der Frage der relativen Geschwindigkeiten der Ionen von Silbernitrat in nichtwässerigen Lösungsmitteln und in Gemischen dieser Lösungsmittel mit Wasser und miteinander befasste, so griff er doch auch die Frage nach der Leitfähigkeit von Silbernitrat in Wasser, in Methyl- und in Äthylalkohol und in binären Gemischen dieser Lösungsmittel auf.

Es wurde gezeigt, dass Silbernitrat in Gemischen von Methylalkohol und Wasser ein Leitfähigkeitsminimum sowohl bei 0 wie bei 25° aufweist. Dagegen zeigt es in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser weder bei 0, noch bei 25° ein Minimum.

Wenn die Leitfähigkeiten bei 0° mit denjenigen bei 25° verglichen werden, so sehen wir, dass der Einfluss des einen Lösungsmittels auf das andere um so grösser ist, je niedriger die Temperatur ist. Das ist genau das, was nach der in der Arbeit von Lindsay vertretenen Anschauung zu erwarten ist. Wenn die Temperatur erhöht wird, nimmt die Association associierter Lösungsmittel immer mehr ab, infolgedessen wird jedes Lösungsmittel die Association des andern immer weniger und weniger vermindern, je höher die Temperatur steigt.

Die von Bingham[2]) ausgeführte Untersuchung umfasste die in den vorhergehenden Arbeiten verwendeten Lösungsmittel — Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und ausserdem Aceton. Es wurden die Leitfähigkeiten von Lithiumnitrat, Kaliumjodid und Calciumnitrat in diesen Lösungsmitteln und in binären Gemischen davon, gemessen. Im Laufe dieser Untersuchung wurde auch eine ziemlich grosse Anzahl von Viskositätsmessungen ausgeführt. Diese umfassten nicht nur die Viskositätsmessungen der reinen Lösungsmittel und der aus ihnen bestehenden Gemische, sondern auch die Viskositäten von Lösungen von Calciumnitrat in den verschiedenen Lösungsmitteln und ihren Gemischen. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität in Gemischen von Aceton mit den andern Lösungsmitteln wurden ebenfalls verglichen.

Die Leitfähigkeiten in Gemischen von Aceton mit Wasser zeigen

[1]) Amer. chem. Journ. **32**, 409 (1904).

[2]) Amer. chem. Journ. **34**, 481 (1905). — Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 193 (1906).

das vorher in einer Reihe von Fällen beobachtete Minimum. Dieses Minimum steht in enger Beziehung zu dem in diesen Gemischen auftretenden Fluiditätsminimum.

Die Leitfähigkeiten von Kaliumjodid in Gemischen von Methyl- oder Äthylalkohol mit Aceton gehorchen dem Gesetz des arithmetischen Mittelwertes, und die Leitfähigkeitskurven sind für alle Verdünnungen fast gerade Linien. In Gemischen von Aceton mit den Alkoholen ist die Fluiditätskurve fast eine gerade Linie.

Eine der wichtigsten, in dieser Untersuchung gefundenen Tatsachen, und eine solche, wie sie in keiner unserer frühern Arbeiten beobachtet wurde, ist, dass Lithiumnitrat und Calciumnitrat in Gemischen von Aceton mit Methyl- oder Äthylalkohol ein sehr ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit zei en. Es wurde darauf hingewiesen, dass dies entweder auf einer Vermehrung der Dissociation, wodurch die Anzahl der vorhandenen Ionen erhöht werden würde, oder auf einer Verminderung der Grösse der Ionendurchmesser, infolge wovon die vorhandenen Ionen schneller wandern würden, beruhte. Es zeigte sich, dass man eine dieser Möglichkeiten eliminieren konnte.

Die Fluiditäten von Gemischen von Aceton mit den Alkoholen gehorchen, wie gezeigt wurde, der Regel des arithmetischen Mittelwertes, was darauf hindeutet, dass keine Zunahme in der Molekularaggregierung stattfindet, wenn die Alkohole mit Aceton vermischt werden. Im Sinne der wohlbegründeten Hypothese von Dutoit und Aston wird ein solches Gemisch nicht in höherm Masse dissociieren, wie die dasselbe zusammensetzenden reinen Lösungsmittel. Überdies haben Messungen der Dissociation bei extremen Verdünnungen keinen grossen Unterschied zwischen dem Dissociationsvermögen der Gemische und demjenigen der reinen Lösungsmittel ergeben. Des weitern bewegt sich das Maximum von dem 25%igen Gemisch bei hoher Konzentration nach dem 75%igen Gemisch bei höhern Verdünnungen. Das wäre nicht zu erwarten, wenn das Dissociationsvermögen in einem bestimmten Gemisch am grössten wäre.

Wir haben auf diese Weise die Zunahme der Dissociation als Ursache des Maximums ausgeschlossen und sind zu der andern Alternative gezwungen, dass das Leitfähigkeitsmaximum auf einer Änderung der Dimensionen der die Ionen umgebenden Hüllen beruht.

Bei der Erörterung der Leitfähigkeit in reinen Lösungsmitteln oder in Gemischen von solchen müssen wir nicht nur die Wirkung jedes Bestandteiles des Gemisches auf die Association aller andern Bestandteile und die Viskosität des Lösungsmittels oder der Lösungsmittel in

Betracht ziehen, sondern auch die Dimensionen der Lösungsmittelhüllen um die Ionen und alle Änderungen in den Dimensionen dieser Hüllen in verschiedenen Gemischen der Lösungsmittel.

Von diesen Ionenhüllen oder Solvaten hat Jones gezeigt, dass sie allgemein in Lösungen vorhanden sind, und die Ionen müssen diese Hüllen in ihren Bewegungen unter der Einwirkung des Stromes mit sich führen.

Jede Änderung der Dimensionen dieser Hüllen würde eine Änderung in der Masse des Ions bewirken und folglich eine Änderung der Geschwindigkeit, mit welcher es sich bewegt.

Es wurde in jener Abhandlung auch gezeigt, dass die Hyperbel und nicht die gerade Linie die normale Viskositätskurve ist.

Während die Arbeit von Rouiller[1]) insbesondere die Ionengeschwindigkeiten in gemischten Lösungsmitteln behandelte, befasste sich der genannte Verfasser doch auch mit der Leitfähigkeit von Silbernitrat in Aceton, in Gemischen von Aceton mit Wasser, in Gemischen von Methyl- mit Äthylalkohol, von Methylalkohol und Aceton und von Äthylalkohol mit Aceton.

Silbernitrat in Gemischen von Methylalkohol und Aceton und von Äthylalkohol und Aceton zeigt ein ausgesprochenes Leitfähigkeitsmaximum, ganz ähnlich demjenigen von Calciumnitrat, welches in den gleichen Lösungsmitteln von Bingham untersucht worden ist. Dieses Maximum ist sowohl bei 0° wie bei 25° ausgesprochen. Es erscheint in konzentriertern Lösungen in dem 25%igen Acetongemisch und wandert bei zunehmender Verdünnung durch das 50%ige nach dem 75%igen.

Die Untersuchung von Rouiller über die Ionenwanderungsgeschwindigkeit in Gemischen dieser Lösungsmittel deutet darauf hin, dass die von Jones und Bingham gegebene Erklärung des Leitfähigkeitsmaximums — dass eine Änderung der die Ionen umgebenden Lösungsmittelhüllen stattfindet — zutrifft.

Die Untersuchung von Mc Master[2]) umfasste die gleichen Lösungsmittel, wie sie Bingham benutzte, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und binäre Gemische dieser Lösungsmittel.

Die verwendeten Elektrolyte waren Lithiumbromid und Kobaltchlorid. Es wurde die Leitfähigkeit einer grossen Anzahl von Lösungen dieser Stoffe in den obigen Lösungsmitteln und in binären Gemischen der letztern gemessen.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **36**, 427 (1906).

[2]) Amer. chem. Journ. **36**, 325 (1906); Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 257 (1906).

Die Fluiditäten von Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton und von binären Gemischen dieser Lösungsmittel wurden ebenfalls gemessen. Die Leitfähigkeitswerte in Gemischen der Alkohole mit Wasser und in den Gemischen von Aceton mit Wasser zeigen ein gut definiertes Minimum. Dasselbe war bei der niedrigern Temperatur ausgesprochener, und es war eng verknüpft mit dem in den obigen Gemischen beobachteten Fluiditätsminimum.

Die Leitfähigkeitskurven in den Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol sind, wie zu erwarten, gerade Linien und entsprechen den arithmetischen Mittelwerten. Lithiumbromid in einem Gemisch von Äthyl- oder Methylalkohol mit Aceton aufgelöst, zeigt ein ausgesprochenes Leitfähigkeitsmaximum. Kobaltchlorid in Gemischen von Aceton mit Äthylalkohol wies das Leitfähigkeitsmaximum ebenfalls auf.

Die Fluiditäten von Lithiumbromid in Gemischen von Aceton mit den Alkoholen ergaben sich so gross, wie nach der Regel der Mittelwerte zu erwarten war — da die Fluiditätskurven nahezu gerade Linien waren. Das gleiche ergab sich für die reinen Lösungsmittel. Dies deutet darauf hin, dass die Alkohole und Aceton, wenn sie gemischt werden, keine komplexern Aggregate bilden, als in reinem Zustande.

Wir werden daher zu derselben Schlussfolgerung gezwungen, die Jones und Bingham gezogen haben, d. h. dass die Grösse der Ionenhüllen ein wichtiger, die Leitfähigkeit bestimmender Faktor ist, und dass Änderungen der Grösse dieser Hüllen in verschiedenen Gemischen dieser Lösungsmittel, der wesentlichste Faktor ist, der das Maximum der Leitfähigkeitskurve bedingt.

Im Laufe dieser Untersuchung wurden einige interessante Ergebnisse hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit erhalten.

Jones[1]) hat kürzlich auf die Beziehung zwischen den Hydraten und den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hingewiesen. Jones und West haben gezeigt, dass mit steigender Temperatur eine Abnahme der Dissociation eintritt, und dass die Zunahme der Leitfähigkeit bei zunehmender Temperatur in erster Linie von einer Zunahme der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Ionen bewegen, herrühren. Wenn die Temperatur erhöht wird, werden die mit dem Ion verbundenen Hydrate einfacher und einfacher, und daher nimmt die Masse des Ions mit Zunahme der Temperatur ab. Da das Ion kleiner und das Lösungsmittel weniger zähe ist, so wird sich das Ion um so schneller bewegen, je höher die Temperatur steigt.

[1]) Carnegie Institution of Washington Publication Nr. 60.

Jones hat auch im Sinne seiner Hydrattheorie darauf hingewiesen, dass der Temperaturkoeffizient umso grösser sein sollte, je grösser die Verdünnung ist. Je verdünnter die Lösung, umso komplexer das Hydrat; je komplexer das mit einem Ion verbundene Hydrat, umso grösser die Änderung der Komplexität des Hydrats mit steigender Temperatur. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit sollte daher in den verdünntern Lösungen grösser sein, und dies ist auch der Fall. Die Arbeit von Mc Master zeigte, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität von Lithiumbromid von der gleichen Grössenordnung sind. Die Temperaturkoeffizienten für diese Substanz in den gemischten Lösungsmitteln sind alle positiv.

In einigen Gemischen von Aceton mit den Alkoholen zeigte Kobaltchlorid negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Dies traf in dem 75 %igen Gemisch von Aceton mit Methylalkohol und auch in dem 50 %igen und dem 75 %igen Gemisch von Aceton mit Äthylalkohol zu. Negative Temperaturkoeffizienten waren früher in wenigen Fällen bei niedrigen Temperaturen gefunden worden, hier aber zeigten sich negative Temperaturkoeffizienten bei gewöhnlichen Temperaturen.

Was bedeuten negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit? Mit zunehmender Temperatur nimmt die innere Reibung des Lösungsmittels ab, und das würde die Ionengeschwindigkeit erhöhen. Mit zunehmender Temperatur nimmt indessen die Association des Lösungsmittels ab, und folglich wird sein Dissociationsvermögen vermindert. Das bedeutet, dass eine umso kleinere Anzahl von Ionen vorhanden sein wird, je höher die Temperatur ist. Diese beiden Einflüsse wirken einander entgegen — denn der erstere erhöht, der letztere vermindert die Leitfähigkeit.

Wenn wir negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben, so heisst das, dass der letztere Einfluss den erstern mehr als ausgleicht, indem bei steigender Temperatur die Abnahme der Anzahl Ionen die Wirkung der erhöhten Ionenbeweglichkeit auf die Leitfähigkeit mehr als aufwiegt. Das Resultat ist eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur.

Diese Erklärung gibt in völlig befriedigender Weise Aufschluss über die obigen Tatsachen. Die Alkohole und Aceton sind bei gewöhnlicher Temperatur stark associierte Flüssigkeiten. Die Wirkung einer Temperatursteigerung besteht in einer Verminderung ihrer Association und folglich ihres Dissociationsvermögens.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von Interesse, dass

eine Flüssigkeit mit dem Temperaturkoeffizienten O der Leitfähigkeit gefunden wurde. Es war eine Lösung von Kobaltchlorid in einem 75%igen Gemisch von Aceton mit Methylalkohol. Für die Lösung war $v = 200$.

Experimentelles.

Apparat.

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Kohlrauschschen Methode mit Wheatstonescher Brücke, Induktorium und Telephon ausgeführt.

Der Brückendraht, der aus „Manganin“ bestand, war sorgfältig nach der Methode von Strouhal und Barus[1]) kalibriert und besass, wie sich zeigte, in seiner ganzen Ausdehnung einen praktisch gleichmässigen Widerstand.

Alle Ablesungen wurden innerhalb 100 mm auf beiden Seiten vom Mittelpunkte des Drahtes gemacht.

Die Widerstandsspulen waren von Leeds & Co. hergestellt und waren bis auf 0·04% genau.

Die Leitfähigkeitsgefässe waren die von Jones und Bingham[2]) und von Jones und Mc Master[3]) benutzten. Diese Gefässe erwiesen sich als sehr gut. Die Gefässkonstanten veränderten sich während fortgesetzter zwölfmonatlicher Benutzung in keinem Falle um mehr als eine Einheit.

Das 0°-Bad wurde in folgender Weise hergestellt. Ein glasierter Porzellaneimer von ungefähr 1½ Gallonen Inhalt wurde mit fein zerstossenem, mit reinem Wasser befeuchtetem Eis gefüllt. Dieses Gefäss wurde in einen Pressspaneimer von 3 Gallonen Inhalt gestellt und der Zwischenraum zwischen den beiden Eimern mit Eis und Wasser gefüllt.

Das so hergestellte Bad zeigte bei einer Prüfung mit einem Normalthermometer keine grössern Abweichungen von der gewünschten Temperatur als 0·05° und blieb während mindestens fünf Stunden praktisch konstant.

Das 25°-Bad bestand aus einem runden verzinkten Eisengefäss von ungefähr 20 Litern Inhalt, das mit Wasser gefüllt war. Das Bad wurde

---

[1]) Wied. Ann. **10**, 326 (1880).

[2]) Amer. chem. Journ. **34**, 493 (1905).

[3]) Amer. chem. Journ. **36**, 331 (1906).

durch eine mit einem Heinricischen Heissluftmotor betriebene kleine Schiffsschraube umgerührt.

Die benutzten Thermometer waren in 0·02° geteilt und waren durch Vergleich mit einem durch die Reichsanstalt geprüften Thermometer sorgfältig geeicht.

Alle Büretten und Kolben, die zur Bereitung von Lösungen dienten, wurden sorgfältig bei 20° kalibriert.

Innere Reibung.

Der Apparat zur Messung der innern Reibung war eine modifizierte Form des von Ostwald und Luther[1]) beschriebenen. Die von ihnen angegebene Form erwies sich als unzweckmässig für Flüssigkeiten mit viel grösserer Viskosität als Wasser. Die wesentlichsten Bedenken sind:

1. Die enge Kapillare über und unter der Kugel macht eine genaue Beobachtung des Meniskus der fallenden Flüssigkeitssäule beim Durchlaufen der Marke unmöglich.

2. Wenn eine Flüssigkeit von grösserer innerer Reibung als Wasser verwendet wird, so läuft die Flüssigkeit nie vollständig von der Kapillare ab, sondern bildet in der Kapillare gerade über der Kugel Tropfen, wodurch eine Art von Ventil entsteht, und die Messungsergebnisse völlig ungenau werden.

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wurde die folgende modifizierte Form hergestellt. Eine weite Kapillare wurde über und unter der Kugel angebracht, und die enge Kapillare wurde mit der weiten in der in Fig. 1 dargestellten Weise verbunden. Die obere Kugel hatte einen Gehalt von ungefähr 3 ccm, die untere einen solchen von ungefähr 5 ccm. Die Flüssigkeit wurde mittels einer Saugflasche aus der untern in die obere Kugel gehoben; die Luft wurde über Natronkalk getrocknet. Die Ausflusszeit wurde mit einer $^1/_5$-Sekunden angebenden Rennuhr bestimmt. Letztere erwies sich als auf $^1/_5$-Sekunde genau. Dies wurde durch Vergleich mit einer Anzahl anderer Normaluhren festgestellt.

Zur Berechnung der Viskosität der Lösung ist die Kenntnis von deren spezifischem Gewicht erforderlich. Zur Messung des letztern wurde eine etwas abgeänderte Form des von Jones und Bingham[2]) benutzten Pyknometers verwendet, wie sie durch Fig. 2 dargestellt wird. Die Änderung besteht in einer Verlängerung des grossen Hohl-

---

[1]) Amer. chem. Journ. **16**, 479 (1894).

[2]) Amer. chem. Journ. **34**, 495 (1905).

raumes, wodurch bei gleichem Volumen eine grössere Oberfläche des Pyknometers dem Bad ausgesetzt wird. Der kleine Hohlraum erhielt eine ovale Gestalt, um ein besseres Abfliessen zu erzielen, und der ganze Apparat war von viel leichterer Bauart und von etwas grösserm Fassungsvermögen, als der von Jones und Bingham.

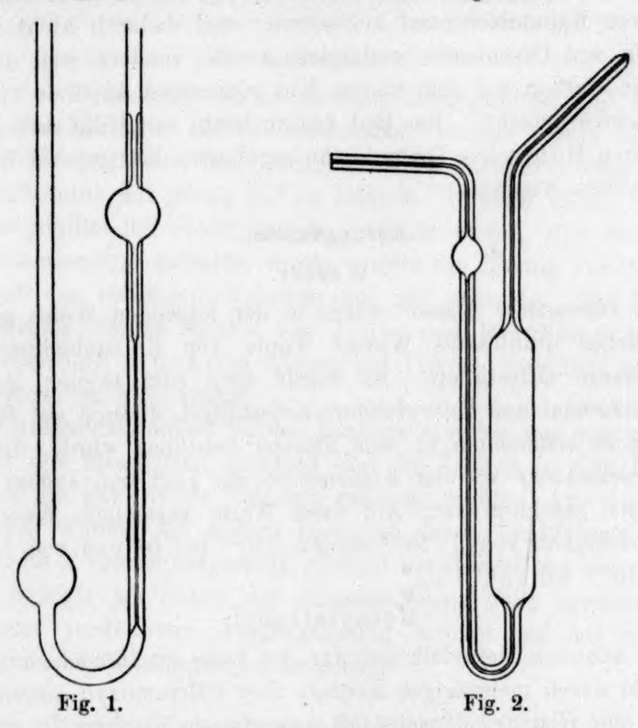


Fig. 1. Fig. 2.

Das 0°-Bad bestand aus einem grossen Glaszylinder, der mit zerkleinertem und mit Wasser befeuchtetem Eis gefüllt war. Es erwies sich als notwendig, den Reibungsapparat wenigstens 2 oder 3 cm von den Wänden des Bades entfernt anzubringen, um gleichmässige Temperatur zu erzielen. Um die Marken auf dem Reibungsapparat deutlicher sichtbar zu machen, wurden sie mit chinesischer Tusche eingerieben, welche dann durch Erwärmen unlöslich gemacht wurde. Das Thermometer befand sich immer zwischen der Kugel des Reibungsapparates und der Wand des Bades, um sicher festzustellen, dass der fragliche Teil des Bades die richtige Temperatur besass. Diese Vorsichtsmassregel ist notwendig, da sich aus einer Anzahl von Versuchen ergab, dass bei Ansammlung grösserer Wassermengen in der Nähe der Badwandungen, die Badtemperatur bis zu einem halben Grad über 0°

steigen kann. Mit einiger Sorgfalt konnten indessen die Schwankungen der Temperatur des Bades in der nächsten Umgebung des Reibungsapparates auf weniger als $^1/_{10}{}^0$ vermindert werden.

Das 25°-Bad war ähnlich dem von Jones und Mc Master[1]) beschriebenen. Es erwies sich als zweckmässig, diesem Bade eine kleine Menge von Kaliumbichromat zuzusetzen, weil dadurch nicht nur das Ansiedeln von Organismen verhindert wurde, sondern weil die gelbe Farbe die Marken auf dem in das Bad getauchten Apparate viel deutlicher sichtbar machte. Das Bad konnte leicht mit Hilfe einer kleinen, durch einen Mohrschen Quetschhahn regulierten Flamme auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten werden.

Lösungsmittel.

Wasser.

Das verwendete Wasser wurde in der folgenden Weise gereinigt. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde von Kaliumbichromat und Schwefelsäure abdestilliert. Es wurde dann zum zweiten Male von Kaliumbichromat und Schwefelsäure abdestilliert, diesmal auf $Ba(OH)_2$, von dem es schliesslich in eine Flasche destilliert wurde, die durch ein Natronkalkrohr vor der Kohlensäure der Luft und andern Verunreinigungen geschützt war. Auf diese Weise gereinigtes Wasser hatte eine Leitfähigkeit von 1.10^{-6} bis $1{\cdot}5.10^{-6}$ bei 0° und von $1{\cdot}8.10^{-6}$ bis $2{\cdot}5.10^{-6}$ bei 25°.

Methylalkohol.

Der benutzte Methylalkohol war der beste im Handel zu habende. Er wurde durch mehrtägiges Kochen über Calciumoxyd gereinigt und dann in eine Glasstöpselflasche mit wasserfreiem Kupfersulfat destilliert. In dieser wurde er mindestens einen Monat lang vor dem Gebrauch stehen gelassen. Zur endgültigen Verwendung wurde der Alkohol vom Kupfersulfat in eine Flasche abdestilliert, die sorgfältig vor Feuchtigkeit bewahrt war. Die ersten und letzten 150 ccm des Destillats wurden verworfen. Die Leitfähigkeit des so behandelten Methylalkohols war praktisch die gleiche, wie die des Wassers.

Äthylalkohol.

Der Äthylalkohol wurde in derselben Weise gereinigt wie der Methylalkohol und zeigte eine durchschnittliche Leitfähigkeit von 2.10^{-7} bis 3.10^{-7} bei 0° und 5.10^{-7} bis 7.10^{-7} bei 25°.

[1]) Amer. chem. Journ. **36**, 333 (1906).

Aceton.

Das Aceton wurde ungefähr einen Monat lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann unmittelbar vor dem Gebrauch ebenso wie der Alkohol destilliert. Seine durchschnittliche Leitfähigkeit war ungefähr 3.10^{-7} bei 0° und 4.10^{-7} bei 25°.

Lösungen.

Bei der Herstellung der gemischten Lösungsmittel und der Verdünnung der Lösungen auf ein bestimmtes Volumen wurde darauf geachtet, alle Lösungsmittel und Lösungen vor der Vornahme einer Messung oder Verdünnung auf genau 20° zu bringen. In allen Fällen, in denen ein Lösungsmittel mit einem andern gemischt wurde, oder ein Salz in einem Lösungsmittel aufgelöst wurde, wurde die Lösung vor dem Auffüllen auf das bestimmte Volumen auf 20° gebracht. Die Lösungsmittelgemische werden in der von Jones und Bingham[1]) benutzten Weise bezeichnet, d. h. x ccm Aceton auf 100 ccm verdünnt gelten als ein Gemisch von x % Aceton.

Die Ausgangslösungen wurden hergestellt, indem das gewogene Salz direkt in den Messkolben gebracht und die Lösung in dem Lösungsmittel auf das gewünschte Volumen gebracht wurde. Aus dieser Ausgangslösung wurden die andern Lösungen durch Verdünnung auf das erforderliche Volumen hergestellt. Sobald zur Herstellung einer solchen Lösung weniger als 5 ccm der Ausgangslösung nötig gewesen wären, wurde eine verdünntere Ausgangslösung bereitet und aus dieser die fortschreitenden Verdünnungen hergestellt.

Leitfähigkeitsmessungen.

Für jede Lösung wurden vier Ablesungen gemacht, und zwar mit vier verschiedenen Widerständen. Die Gefässkonstanten wurden in der üblichen Weise mit $^1/_{50}$- und $^1/_{500}$-norm. Kaliumchloridlösungen bestimmt. Der für die $^1/_{50}$-norm. Lösung bei 25° benutzte Wert war 129·7. Der Wert für $^1/_{500}$-norm. *KCl* wurde jedesmal, wenn eine frische Lösung davon bereitet wurde, bestimmt, indem zunächst die Gefässkonstanten mehrerer Gefässe mit $^1/_{50}$-norm. *KCl* ermittelt und dann diese Gefässe zur Bestimmung des Wertes der $^1/_{500}$-norm. Lösung benutzt wurden. Die Gefässkonstanten wurden in kurzen Intervallen kontrolliert. Nach dem Gebrauch wurden die Leitfähigkeitsgefässe wiederholt mit destilliertem Wasser ausgespült, und wenn sie sich ausser Gebrauch befanden,

[1]) Amer. chem. Journ. **34**, 494 (1905).

waren sie mit destilliertem Wasser gefüllt. Vor der Verwendung wurden sie mit Wasser und dann mit absolutem Alkohol ausgespült und dann bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Die Verwendung von Äther beim Trocknen der Gefässe wurde vermieden, da er leicht geringe Mengen nichtflüchtiger Stoffe enthalten kann.

In den Tabellen ist v die Anzahl Liter des Lösungsmittels, die ein g-Molekulargewicht des Salzes enthalten. $\mu_v 0^0$ ist die molekulare Leitfähigkeit bei 0^0 und $\mu_v 25^0$ diejenige bei 25^0.

Die Temperaturkoeffizienten wurden nach der Kohlrauschschen Formel berechnet und würden nach Multiplikation mit 100 die Temperaturkoeffizienten in Prozenten der Leitfähigkeit angeben.

Die verwendete Kohlrauschsche Formel ist:

$$\frac{\mu_v 25^0 - \mu_v 0^0}{25} \cdot \frac{1}{\mu_v 0^0}.$$

Kobaltnitrat.

Es wurde eine Reihe von Methoden ausprobiert, um völlig wasserfreies Kobaltnitrat herzustellen, aber ohne Erfolg, und da es für unsere Zwecke durchaus erforderlich ist, das Salz wasserfrei zu erhalten, so musste auf das Kobaltnitrat verzichtet werden.

Der erfolgreichste Versuch zur Entwässerung des Salzes wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Salz wurde mehrere Tage lang auf dem Wasserbade zur Trockne erhitzt, dann mehrmals aus starker Salpetersäure umkristallisiert. Die Kristalle wurden dann mit wasserfreiem Ligroin gewaschen, um sie von der Säure zu befreien. Sie wurden dann mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und abgesaugt, wobei der die Kristalle enthaltende Trichter sorgfältig vor der Luftfeuchtigkeit geschützt wurde. Dann wurde das Salz in einem trockenen Luftstrom ein bis zwei Tage auf 50 bis 60^0 erhitzt. Die nach der elektrolytischen Methode ausgeführte Bestimmung des Gehalts an metallischem Kobalt zeigte, dass das Präparat noch eine beträchtliche Menge Wasser enthielt.

Kupferchlorid.

Das für diese Untersuchung benutzte Kupferchlorid wurde folgendermassen hergestellt. Das Kahlbaumsche reine kristallisierte Kupferchlorid wurde aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, um geringe Mengen von basischem Salz zu entfernen. Die Entwässerung dieser Kristalle erfolgte durch Erhitzen in einem trockenen Strom von Chlorwasserstoff auf 140 bis 150^0 bis zur Erlangung konstanten Gewichts.

Das Salz wurde dann in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd gesetzt, um alle Spuren von Chlorwasserstoff zu entfernen. Das Salz hatte eine dunkelbraune Farbe und gab bei der Auflösung in Wasser oder den Alkoholen völlig klare Lösungen. Es wurde unter Verwendung einer rotierenden Anode auf elektrolytischem Wege analysiert. Die Analysenresultate stimmten mit den für reines Kupferchlorid berechneten Zahlen auf 0·05% überein. Das Salz wurde in Glasstöpselflaschen über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Die in den Gemischen von Methylalkohol und Wasser erhaltenen Resultate waren nicht ganz befriedigend, da in dem 50%igen Gemisch und besonders in dem 75%igen einige Minuten nach der Auflösung des Salzes eine Trübung entstand. Dies beruhte wahrscheinlich auf einer teilweisen Reduktion des Salzes durch den Alkohol in Gegenwart des Wassers, da ein derartiger Vorgang weder in rein methylalkoholischen, noch in rein wässerigen Lösungen beobachtet werden konnte. Die Leitfähigkeit der Lösungen, in welchen die Trübung aufgetreten war, wurde vorgenommen, ohne diese Lösungen zu filtrieren, und nach 24 Stunden wurde die Messung wiederholt. Es konnte keinerlei beachtenswerte Änderung der Leitfähigkeit wahrgenommen werden, ein Hinweis darauf, dass die Veränderung der Lösung zunächst rasch verlief und dann bald den Gleichgewichtszustand erreichte.

Es wurde ein Versuch gemacht, die Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Aceton und in Gemischen von Aceton mit andern Lösungsmitteln zu messen, aber es fand eine sehr merkliche Wechselwirkung zwischen dem Aceton und dem Salz statt, und deshalb wurden die Versuche in dieser Richtung aufgegeben. Es machte sich nicht nur eine sehr rasche Änderung der Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen in Aceton geltend, so dass die Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse unmöglich war, sondern die molekulare Leitfähigkeit änderte sich mit der Verdünnung in merkwürdiger Weise. Sie wuchs bei zunehmender Verdünnung von $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Normalität, nahm dann von $^1/_{200}$ bis $^1/_{800}$ Normalität ab, erreichte bei dieser Verdünnung ein Minimum und stieg dann wieder von $^1/_{800}$ bis $^1/_{1600}$ Normalität.

Bei längerem Stehen änderten die Lösungen langsam ihre Farbe, und wenn das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert wurde, blieb in dem Kolben augenscheinlich eine organisch-metallische Verbindung zurück, welche weder die Eigenschaften von Kupferchlorid, noch von Kupferchlorür besass.

Die graphische Darstellung der in Tabelle 1 und 2 gegebenen Werte der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methyl-

alkohol und Wasser (Fig. 3 und 4) zeigt, dass die Werte weit unter die Mittelwerte sinken, und dass der Abstand in dem 50%igen Gemisch am grössten ist. Die Werte zwischen den 75- und den 100%igen Gemischen passen sich bei 25° praktisch dem linearen Verlauf an und zeigen bei 0° im allgemeinen eine Neigung dazu.

Es ist auch zu bemerken, dass die Leitfähigkeitswerte in Methylalkohol sehr viel kleiner sind, als die entsprechenden Werte in Wasser.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	89·28	48·12	35·35	30·28	15·04
50	103·94	56·57	43·92	42·07	27·28
100	106·14	59·96	46·99	47 95	33·58
200	115·03	62·14	50·14	52·48	40·46
400	117·47	65·36	53·22	57·06	46·36
800	123·73	67·45	54·91	59·87	53·51
1600	129·52	67·37	59·01	63·61	60·25

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

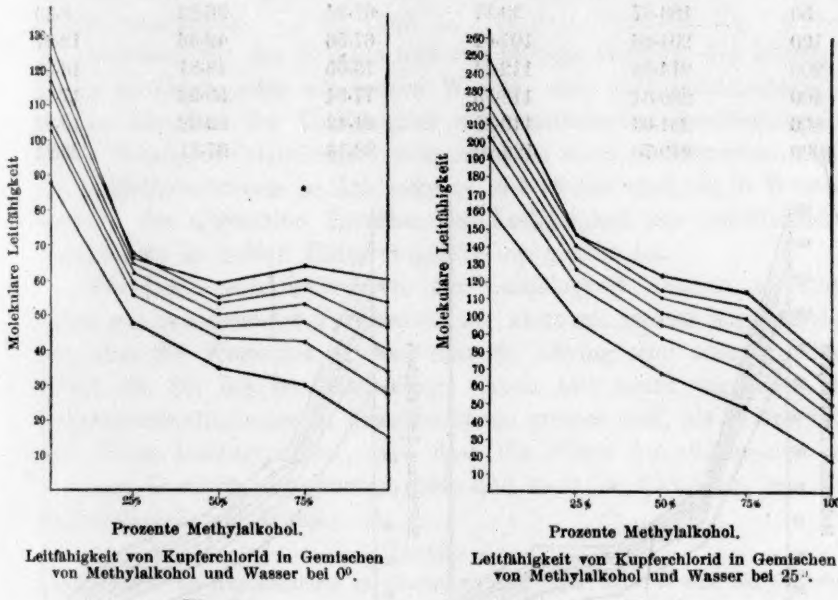
v	0%	25%	50%	75%	100%
10	162·60	98·73	68·27	48·20	17·98
50	193·87	119·03	88·14	69·75	32·98
100	204·86	128·00	95·63	80·59	42·37
200	214·84	133·80	102·24	89·97	50·06
400	220·34	141·60	110·48	99·82	57·78
800	231·03	146·90	114·56	106·13	65·78
1600	249·70	147·30	123·50	114·25	72·64

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0329	0·0421	0·0372	0·0237	0·00984
50	0·0346	0·0442	0·0403	0·0262	0·00836
100	0·0372	0·0454	0·0414	0·0272	0·01047
200	0·0347	0·0461	0·0416	0·0286	0·00949
400	0·0350	0·0467	0·0431	0·0300	0·00985
800	0·0347	0·0471	0·0435	0·0309	0·00917
1600	0·0371	0·0475	0·0437	0·0318	0·00823

Hinsichtlich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ist hervorzuheben, dass mit Ausnahme von reinem Methylalkohol in allen Fällen eine Zunahme des Temperaturkoeffizienten mit steigender Verdünnung eintritt. Obgleich nicht vollkommen regelmässig, ist diese Zu-



Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

Fig. 3.

Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

Fig. 4.

nahme doch ganz ausgesprochen, wenn die Unterschiede der Werte für die konzentrierteste und die verdünnteste Lösung in Betracht gezogen werden. Es ist noch zu beachten, dass die Temperaturkoeffizienten für das 25%ige Gemisch entschieden grösser sind als bei den andern benutzten Gemischen.

Tabelle 4.

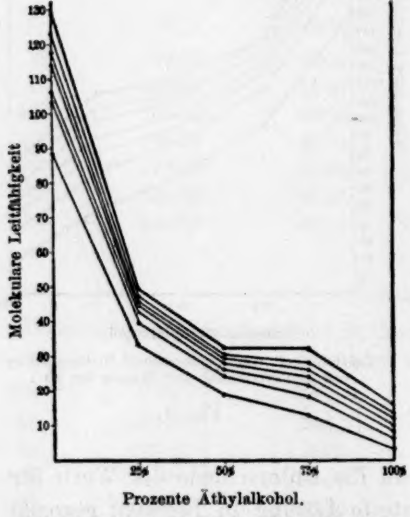
Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	89·28	34·45	19·66	13·24	3·53
50	103·98	40·50	24·41	18·64	6·42
100	106·14	43·27	26·60	21·20	8·48
200	115·03	45·12	28·28	24·17	10·20
400	117·47	46·31	29·79	26·33	12·01
800	123·73	47·45	30·87	28·25	13·95
1600	129·52	49·06	32·57	32·36	15·91

Tabelle 5.

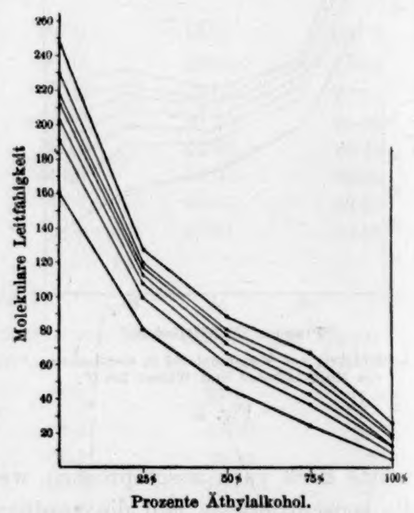
Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser zu 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	162·60	81·17	46·98	25·17	4·88
50	193·87	99·17	61·24	36·83	8·30
100	204·86	107·01	67·56	42·46	12·07
200	214·84	112·44	73·05	48·81	13·59
400	220·34	116·73	77·84	53·92	17·18
800	231·03	119·85	81·43	59·02	19·92
1600	249·70	126·90	88·16	67·31	25·24



Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

Fig. 5.



Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 25°.

Fig. 6.

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser von 0° bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0329	0·0543	0·0556	0·0360	0·0153
50	0·0346	0·0578	0·0604	0·0390	0·0117
100	0·0372	0·0589	0·0616	0·0401	0·0169
200	0·0347	0·0594	0·0633	0·0408	0·0133
400	0·0350	0·0608	0·0645	0·0419	0·0172
800	0·0347	0·0610	0·0655	0·0436	0·0171
1600	0·0371	0·0635	0·0683	0·0432	0·0235

Die Tabellen 4 und 5 und Fig. 5 und 6 zeigen, dass die Leitfähigkeitskurven von Kupferchlorid in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser in den 25- und den 50%igen Gemischen ebenfalls unter den linearen Verlauf sinken, und auch hier zeigen die Werte zwischen dem 75- und dem 100%igen Gemisch eine Neigung, sich dem linearen Verlauf anzupassen. Es ist auch zu beachten, dass die Kurven bei den Abszissen für das 25%ige und das 50%ige Gemisch sich büschelförmig anordnen, oder mit andern Worten, dass eine verhältnismässig geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung in diesen Gemischen stattfindet. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass die Leitfähigkeitswerte in Äthylalkohol viel kleiner sind, als in Wasser, obgleich die allgemeine Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung in beiden Fällen ungefähr die gleiche ist.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nehmen in allen Fällen mit zunehmender Verdünnung zu, nicht mit grosser Regelmässigkeit, aber die Werte für die verdünnteste Lösung sind ausgesprochen höher, als für die konzentrierteste. Auch hier sehen wir, dass die Temperaturkoeffizienten in den Gemischen grösser sind, als in den beiden reinen Lösungsmitteln, und dass die Werte im allgemeinen im 50%igen Gemisch am grössten sind, und nicht im 25%igen, wie bei Methylalkohol und Wasser.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	3·53	5·12	7·81	11·44	15·04
50	6·42	9·63	14·68	21·10	27·28
100	8·48	12·35	18·43	26·08	33·58
200	10·20	15·16	22·39	31·28	40·46
400	12·01	18·17	26·54	37·33	46·36
800	13·95	20·76	29·77	40·95	53·51
1600	15·91	23·97	34·83	48·76	60·25

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 25°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	4·88	6·39	9·57	13·88	17·98
50	8·30	11·83	18·09	25·93	32·98
100	12·07	15·48	23·21	32·61	42·37
200	13·59	17·47	28·94	39·98	50·06
400	17·18	24·18	35·54	48·80	57·78
800	19·92	28·58	40·70	53·75	56·78
1600	25·24	34·94	48·90	64·12	72·64

Tabelle 9.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	0·0153	0·00992	0·00901	0·00853	0·00984
50	0·0117	0·00914	0·00929	0·00916	0·00836
100	0·0169	0·01014	0·01037	0·10002	0·01047
200	0·0133	0·00610	0·01170	0·01113	0·00949
400	0·0172	0·01320	0·01356	0·01229	0·00985
800	0·0171	0·01510	0·01469	0·01250	0·00917
1600	0·0235	0·01830	0·01616	0·01260	0·00823

Die Tabellen 7 und 8 zeigen, dass Kupferchlorid in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol kein Leitfähigkeitsminimum aufweist, aber es ist zu beachten, dass in den 25- und 50%igen Gemischen ein ausgesprochenes Sinken unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte stattfindet, und dass dies in den konzentriertern Lösungen weniger deutlich ist, als in den verdünntern. Eine geringfügige Ausnahme findet sich im Falle der $^{1}/_{1600}$-norm. Lösung bei 25°, in welcher im 75%igen Gemisch der Wert etwas höher ist, als der nach der Mischungsregel berechnete. Auch hier ist noch festzustellen, dass die Leitfähigkeitswerte in Äthylalkohol viel niedriger sind, als in Methylalkohol, und viel langsamer mit der Verdünnung ansteigen.

Rhodankalium.

Das zu vorliegender Arbeit verwendete Rhodankalium wurde in folgender Weise gereinigt. Das reinste erhältliche Salz wurde zweimal aus destilliertem, 95%igem Äthylalkohol und dann nochmals aus absolutem Alkohol kristallisiert. Die Kristalle wurden abgesaugt und bei 100° getrocknet. Das Salz wurde immer in möglichst fein verteiltem Zustande auskristallisieren gelassen und in einer Glasstöpselflasche in einem Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt.

Tabelle 10.

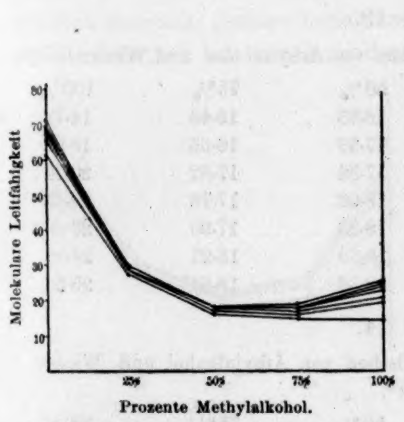
Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	62·98	37·04	29·59	32·06	46·83
50	67·42	39·09	31·35	35·21	56·94
100	68·78	39·45	31·78	36·22	60·63
200	69·73	40·31	32·53	37·34	63·78
400	71·62	41·19	32·63	37·96	66·01
800	71·42	41·97	32·85	37·74	68·80
1600	72·64	41·94	33·72	37·16	71·94

Tabelle 11.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	112·70	75·00	59·19	56·46	64·81
50	121·44	80·35	63·59	62·77	79·40
100	125·06	81·14	64·62	64·86	84·97
200	126·47	82·86	66·47	67·37	89·91
400	129·99	84·94	66·93	68·75	92·91
800	128·96	85·29	68·17	70·10	97·19
1600	131·61	85·84	69·87	69.88	102·41



Prozente Methylalkohol.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0°.

Fig. 7.

Prozente Methylalkohol.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 25°.

Fig. 8.

Tabelle 12.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0316	0·0410	0·0400	0·0304	0·0154
50	0·0321	0·0422	0·0411	0·0313	0·0158
100	0·0327	0·0423	0·0413	0·0316	0·0161
200	0·0326	0·0422	0·0417	0·0322	0·0164
400	0·0326	0·0425	0·0421	0·0324	0·0163
800	0·0322	0·0413	0·0430	0·0343	0·0165
1600	0·0325	0·0419	0·0419	0·0352	0·0169

Die Tabellen 10 und 11 (Fig. 7 und 8) zeigen, dass Rhodankalium ein entschiedenes Leitfähigkeitsminimum aufweist, und dass letzteres bei 0° für alle untersuchten Verdünnungen bei dem 50%igen Methyl-

alkohol-Wassergemisch liegt und sich bei 25° für die beiden ersten Verdünnungen nach dem 75%igen Gemisch verschiebt. Es ist noch hervorzuheben, dass in den Gemischen in den verdünntern Lösungen mit zunehmender Verdünnung nur eine geringe Zunahme der molekularen Leitfähigkeit stattfindet. Auch ist zu beachten, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung in Methylalkohol grösser ist, als in Wasser, obgleich die Werte in ersterem kleiner sind.

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigen durchwegs eine Zunahme mit zunehmender Verdünnung, und sie sind auch für die 25- und 50%igen Gemische grösser, als für alle andern Gemische der Lösungsmittel.

Tabelle 13.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	62·98	27·28	16·93	15·43	14·72
50	67·42	28·14	17·39	16·66	18·97
100	68·78	28·73	17·84	17·32	20·74
200	69·73	29·51	18·02	17·76	22·45
400	71·62	29·57	18·23	17·95	23·66
800	71·42	29·49	18·39	18·21	24·88
1600	72·64	28·56	18·36	18·64	25·58

Tabelle 14.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 25°.

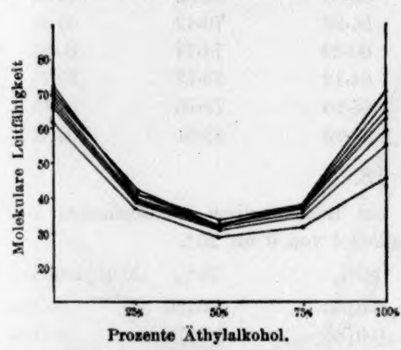
v	0%	25%	50%	75%	100%
10	112·70	62·60	41·92	32·73	22·97
50	121·44	65·90	44·37	36·31	30·13
100	125·06	67·88	45·79	37·89	33·15
200	126·47	69·71	46·36	39·06	36·20
400	129·99	70·73	46·94	39·70	38·82
800	128·96	71·70	47·13	40·34	41·02
1600	131·61	71·43	47·56	41·48	42·73

Tabelle 15.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

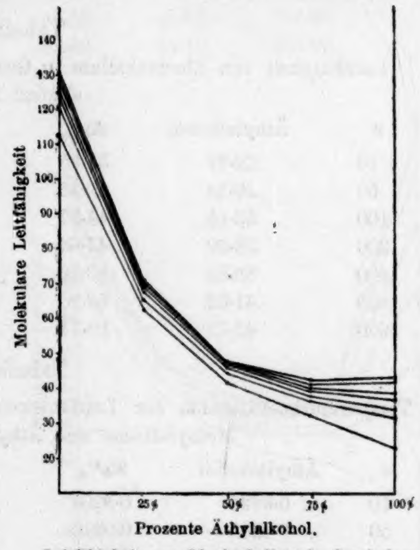
v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0316	0·0518	0·0590	0·0449	0·0224
50	0·0321	0·0537	0·0621	0·0472	0·0235
100	0·0327	0·0545	0·0627	0·0475	0·0239
200	0·0326	0·0545	0·0629	0·0480	0·0245
400	0·0326	0·0557	0·0630	0·0485	0·0256
800	0·0322	0·0573	0·0625	0·0486	0·0260
1600	0·0325	0·0600	0·0636	0·0490	0·0268

Die Tabellen 13 und 14 (Fig. 9 und 10) zeigen, dass Rhodankalium bei 0° in allen Fällen mit Ausnahme der $^1/_{10}$-norm. Lösung ein Leitfähigkeitsminimum zeigt, und zwar im 50- oder im 75%igen Gemisch. Bei 25° zeigt sich das Minimum nur in den $^1/_{800}$- und $^1/_{1600}$-norm. Lösungen im 75%igen Gemisch. Die Kurven, die kein direktes Minimum zeigen, weisen ein ausgesprochenes Sinken unter die nach der Mischungsregel aus den Leitfähigkeiten in den reinen Lösungsmitteln berechneten Werte auf. Die Kurven zeigen auch, dass in den gemischten Lösungsmitteln, und besonders in den 25- und 50%igen Gemischen eine sehr geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung eintritt. Es ist zu beachten, dass hingegen die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung für dieses Salz in Äthylalkohol grösser ist, als in Wasser. Es ist weiterhin hervorzuheben, dass der absolute Wert der Leitfähigkeit in Wasser viel grösser ist, als in Äthylalkohol. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigen in allen Fällen mit zunehmender Verdünnung der Lösung eine Zunahme. Die Werte sind im 50%igen Gemisch am grössten.



Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0°.

Fig. 9.



Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 25°.

Fig. 10.

Tabelle 16.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	14·72	21·09	28·60	37·06	46·83
50	18·97	26·47	35·56	45·39	56·94
100	20·74	28·89	38·55	48·95	60·63

Tabelle 16 (Fortsetzung).

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 0°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
200	22·45	30·89	40·77	51·29	63·78
400	23·66	32·31	42·74	54·09	66·01
800	24·88	33·37	43·94	54·95	68·80
1600	25·58	34·98	45·40	57·55	71·94

Tabelle 17.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol bei 25°.

v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	22·97	31·85	41·69	52·40	64·81
50	30·13	40·36	52·08	64·85	79·40
100	33·15	44·27	56·98	70·42	84·97
200	36·20	47·66	60·30	74·17	80·91
400	38·82	50·39	64·12	78·17	92·91
800	41·02	52·20	66·10	79·75	97·19
1600	42·73	55·74	69·09	83·61	102·41

Tabelle 18.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

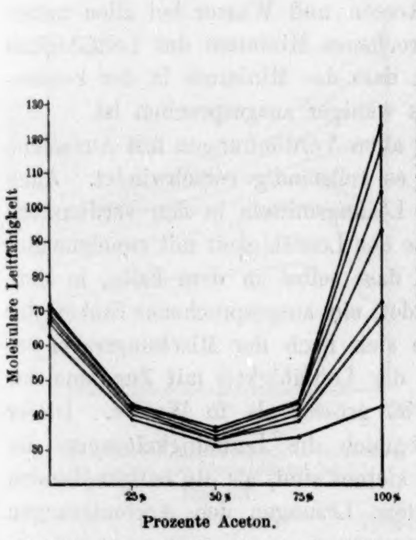
v	Äthylalkohol	25%	50%	75%	Methylalkohol
10	0·0224	0·0204	0·0183	0·0166	0·0145
50	0·0235	0·0210	0·0186	0·0172	0·0158
100	0·0239	0·0213	0·0191	0·0175	0·0161
200	0·0245	0·0217	0·0192	0·0178	0·0164
400	0·0256	0·0222	0·0200	0·0178	0·0163
800	0·0260	0·0226	0·0202	0·0181	0·0165
1600	0·0268	0·0237	0·0209	0·0181	0·0169

Die Tabellen 16 und 17 zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol kein Minimum der Leitfähigkeit hat, dass aber trotzdem ein erhebliches Sinken der Werte unter die nach der Mischungsregel berechneten stattfindet. Es ist auch zu beachten, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung ungefähr gleich der Zunahme ist, welche sich aus der Zunahme in den reinen Lösungsmitteln berechnet. Beachtenswert ist auch, dass die Leitfähigkeitswerte in Methylalkohol höher sind, als im Äthylalkohol. Auch hier tritt eine allgemeine Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Verdünnung der Lösung ein, hier aber sind die Temperaturkoeffizienten am grössten im Äthylalkohol und nicht in den Gemischen.

Tabelle 19.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

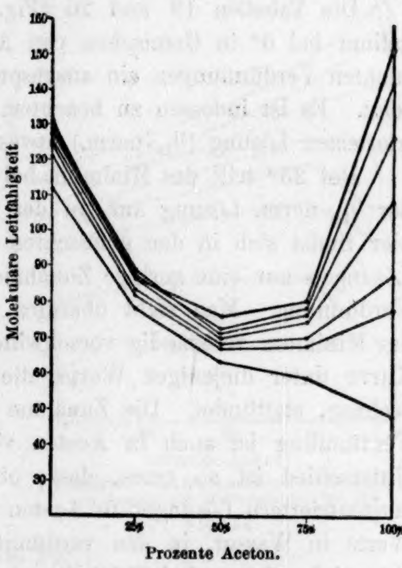
v	0%	25%	50%	75%	100%
10	62·98	39·47	31·81	34·59	43·44
50	67·42	40·45	33·41	38·98	69·63
100	68·78	41·56	33·69	40·21	73·83
200	69·73	42·82	34·70	41·93	94·45
400	71·62	43·95	35·25	43·05	105·95
800	71·42	43·46	35·55	43·76	118·80
1600	72·64	43·59	36·86	44·10	126·20



Prozente Aceton.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0°.

Fig. 11.



Prozente Aceton.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

Fig. 12.

Tabelle 20.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	112·70	78·74	63·74	59·07	44·66
50	121·44	82·36	67·59	68·02	78·84
100	125·06	84·00	68·62	70·21	87·65
200	126·47	87·12	70·56	74·10	109·00
400	129·99	89·18	71·68	76·00	126·91
800	128·96	87·58	72·81	77·40	141·81
1600	131·61	87·56	76·62	78·48	151·92

Tabelle 21.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0316	0·0398	0·0402	0·0283	0·00481
50	0·0321	0·0414	0·0409	0·0298	0·00529
100	0·0327	0·0409	0·0415	0·0298	0·00749
200	0·0326	0·0414	0·0413	0·0307	0·00616
400	0·0326	0·0412	0·0413	0·0306	0·00788
800	0·0322	0·0406	0·0419	0·0308	0·00775
1600	0·0325	0·0404	0·0432	0·0312	0·00815

Die Tabellen 19 und 20 (Fig. 11 und 12) zeigen, dass Rhodankalium bei 0° in Gemischen von Aceton und Wasser bei allen untersuchten Verdünnungen ein ausgesprochenes Minimum der Leitfähigkeit zeigt. Es ist indessen zu beachten, dass das Minimum in der konzentriertesten Lösung ($^1/_{10}$-norm.) etwas weniger ausgesprochen ist.

Bei 25° tritt das Minimum bei allen Verdünnungen mit Ausnahme der $^1/_{10}$-norm. Lösung auf, in der es vollständig verschwindet. Auch hier findet sich in den gemischten Lösungsmitteln in den verdünntern Lösungen nur eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung. Man sieht überdies, dass selbst in dem Falle, in dem das Minimum vollständig verschwindet, ein ausgesprochenes Sinken der Kurve unter diejenigen Werte, die sich nach der Mischungsregel berechnen, stattfindet. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit Zunahme der Verdünnung ist auch in Aceton viel grösser als in Wasser. Dieser Unterschied ist so gross, dass, obgleich die Leitfähigkeitswerte der konzentriertern Lösungen in Aceton kleiner sind, als die entsprechenden Werte in Wasser, in den verdünntern Lösungen den Acetonlösungen eine viel grössere Leitfähigkeit zukommt.

Die Temperaturkoeffizienten zeigen im allgemeinen eine Zunahme mit steigender Verdünnung der Lösungen, und die Werte der Temperaturkoeffizienten sind im 50%igen Gemisch am grössten.

Tabelle 22.

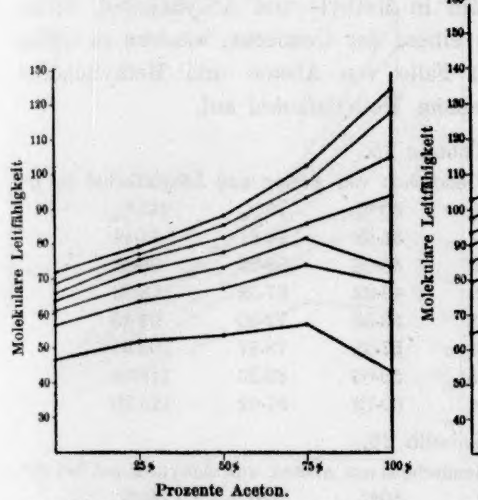
Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	46·83	52·06	53·92	57·40	43·44
50	56·94	63·84	67·56	74·50	69·63
100	60·63	68·44	73·33	81·96	73·83
200	63·78	71·95	77·99	86·53	94·45
400	66·01	75·85	82·09	94·19	105·95
800	68·80	77·29	85·42	98·00	118·80
1600	71·94	79·75	88·41	102·90	126·20

Tabelle 23.

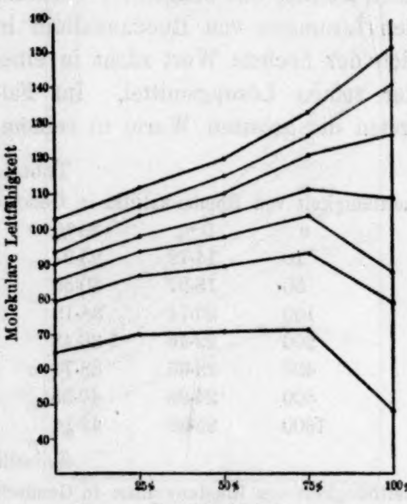
Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	64·81	69·97	70·51	71·33	48·66
50	79·40	86·48	88·93	93·21	78·84
100	84·97	93·20	97·31	104·08	87·65
200	89·91	97·90	103·77	111·05	109·00
400	92·99	103·58	109·93	120·98	126·81
800	97·19	106·35	114·54	126·14	141·81
1600	102·41	111·11	119·41	133·16	151·92



Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0°.

Fig. 13.



Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 25°.

Fig. 14.

Tabelle 24.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0154	0·0138	0·0123	0·00971	0·00481
50	0·0158	0·0142	0·0127	0·01005	0·00529
100	0·0161	0·0145	0·0131	0·01080	0·00749
200	0·0164	0·0144	0·0132	0·01133	0·00616
400	0·0163	0·0146	0·0136	0·01138	0·00788
800	0·0165	0·0150	0·0136	0·01148	0·00775
1600	0·0169	0·0157	0·0140	0·01176	0·00815

Die Tabellen 22 und 23 (Fig. 13 und 14) zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0° in den ersten drei Konzentrationen ($^1/_{10}$-, $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm.) und bei 25° in den ersten vier Konzentrationen ($^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm.) in dem

75 %igen Gemisch ein Maximum der Leitfähigkeit besitzt. Überdies weisen die Kurven für die verdünntern Lösungen in den Gemischen ein ausgesprochenes Sinken unter die Werte der Mischungsregel auf. Zu beachten ist auch, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung in Aceton viel grösser ist, als im Methylalkohol, und dass in den Gemischen die Leitfähigkeitszunahme mit wachsender Verdünnung praktisch gleich der aus der Mischungsregel berechneten ist. Wir bemerken auch hier ein allgemeines Wachsen der Temperaturkoeffizienten mit steigender Verdünnung, aber in diesem Falle, wie bei den Lösungen von Rhodankalium in Methyl- und Äthylalkohol, findet sich der höchste Wert nicht in einem der Gemische, sondern in einem der reinen Lösungsmittel. Im Falle von Aceton und Methylalkohol treten die grössten Werte in reinem Methylalkohol auf.

Tabelle 25.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	14·72	23·97	34·62	44·87	43·44
50	18·97	30·86	45·06	59·92	69·63
100	20·74	34·13	49·92	67·52	73·83
200	22·45	36·43	53·52	72·90	94·45
400	23·66	38·74	57·35	78·97	105·95
800	24·88	40·55	59·06	83·23	118·80
1600	25·58	42·14	60·19	87·62	126·20

Tabelle 26.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

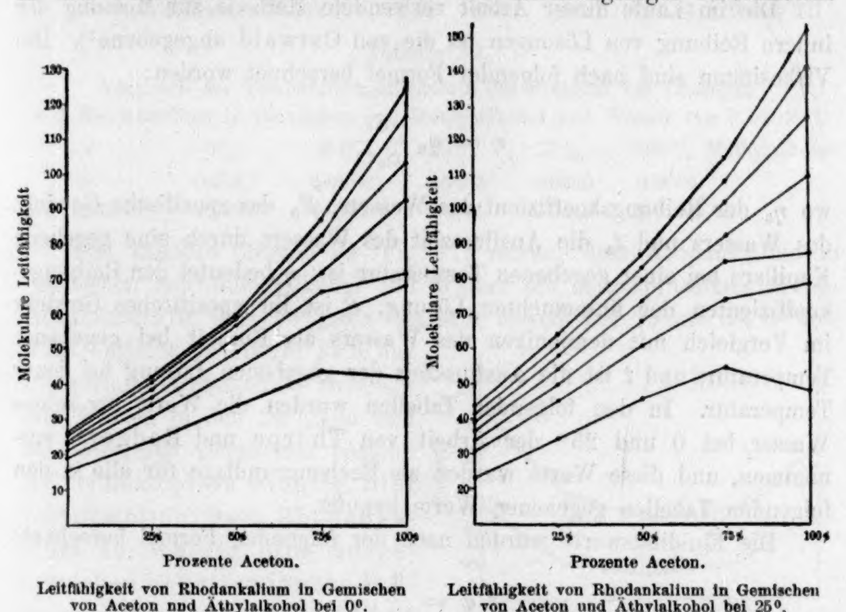
v	0%	25%	50%	75%	100%
10	22·97	34·28	45·51	54·61	48·66
50	30·13	44·55	60·17	74·41	78·84
100	33·15	49·59	67·40	85·06	87·65
200	36·20	53·55	73·13	92·51	109·00
400	38·82	57·54	79·11	101·56	126·81
800	41·02	60·58	82·98	107·86	141·81
1600	42·73	63·26	86·54	114·73	151·92

Tabelle 27.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
10	0·0224	0·0172	0·0126	0·00868	0·00481
50	0·0235	0·0177	0·0134	0·00967	0·00529
100	0·0239	0·0181	0·0140	0·01039	0·00749
200	0·0245	0·0188	0·0146	0·01076	0·00616
400	0·0256	0·0194	0·0152	0·01144	0·00788
800	0·0260	0·0198	0·0162	0·01184	0·00775
1600	0·0268	0·0201	0·0175	0·01237	0·00815

Die Tabellen 25 und 26 (Fig. 15 und 16) zeigen, dass Rhodankalium in Aceton—Äthylalkoholgemischen in $^1/_{10}$-norm. Lösung im 75 $^0/_0$igen Gemisch ein Maximum der Leitfähigkeit aufweist. Indessen besteht in den $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. Lösungen eine ausgesprochene Neigung zu einem Maximum und ein sehr deutliches Steigen der Werte über die nach der Mischungsregel berechneten. Den übrigen Verdünnungen kommt kein richtiges Minimum zu, doch bleiben die Werte in den Gemischen unter den nach der Mischungsregel berechneten.



Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton nnd Äthylalkohol bei 0°.

Fig. 15.

Leitfähigkeit von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 25°.

Fig. 16.

Die Werte der Leitfähigkeit in Aceton sind viel grösser, als die entsprechenden Werte für Äthylalkohol, und auch die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung ist in Aceton viel grösser, als in Äthylalkohol. Die Leitfähigkeitszunahme mit der Verdünnung ist indessen in den Gemischen praktisch gleich derjenigen, die sich aus der Zunahme in den reinen Lösungsmitteln berechnen würde.

Auch hier wieder finden wir, wie überall zuvor, eine fast ausnahmslose Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit steigender Verdünnung. In diesem bestimmten Falle sind die Koeffizienten in dem einen reinen Lösungsmittel, dem Äthylalkohol am grössten und nicht in den Gemischen. Ein allgemeiner Überblick über die Temperaturkoeffizienten und Leitfähigkeiten in allen bisher untersuchten reinen

Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen lehrt, dass, obgleich die Zunahme der Leitfähigkeit in Aceton im Vergleich zur Zunahme in den andern Lösungsmitteln sehr gross ist, und obgleich die Temperaturkoeffizienten relativ sehr klein sind, doch die prozentische Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit steigender Verdünnung relativ sehr gross ist.

Viskositätsmessungen.

Die im Laufe dieser Arbeit verwendete Methode zur Messung der innern Reibung von Lösungen ist die von Ostwald angegebene[1]). Die Viskositäten sind nach folgender Formel berechnet worden:

$$\eta = \eta_0 \frac{St}{S_0 t_0},$$

wo η_0 der Reibungskoeffizient des Wassers, S_0 das spezifische Gewicht des Wassers und t_0 die Ausflusszeit des Wassers durch eine gegebene Kapillare bei einer gegebenen Temperatur ist; η bedeutet den Reibungskoeffizienten der untersuchten Lösung, S ist ihr spezifisches Gewicht im Vergleich mit demjenigen des Wassers als Einheit bei gegebener Temperatur, und t ist die Ausflusszeit der gegebenen Lösung bei jener Temperatur. In den folgenden Tabellen wurden die Werte für reines Wasser bei 0 und 25° der Arbeit von Thorpe und Rodger[2]) entnommen, und diese Werte wurden als Rechengrundlage für alle in den folgenden Tabellen gegebenen Werte benutzt.

Die Fluiditätswerte wurden nach der folgenden Formel berechnet:

$$\varphi = \frac{1}{\eta},$$

wo φ die Fluidität und η der entsprechende Viskositätswert ist. Mit andern Worten, die Fluiditätswerte sind einfach die Reziprokwerte der Viskositäten. Alle in den folgenden Tabellen angegebenen Werte sind von den Verfassern sowohl für die reinen Lösungsmittel als auch für die Lösungen bestimmt worden, unter Benutzung der schon beschriebenen veränderten Form des Apparates zur Messung der innern Reibung. Viele der angegebenen Zahlen sind sorgfältig kontrolliert worden, indem zu den verschiedenen Bestimmungen ganz neue Lösungen verwendet wurden.

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. Aufl. 2, S. 259.
[2]) Phil. Trans. 185, A, 307 (1894).

Tabelle 28.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

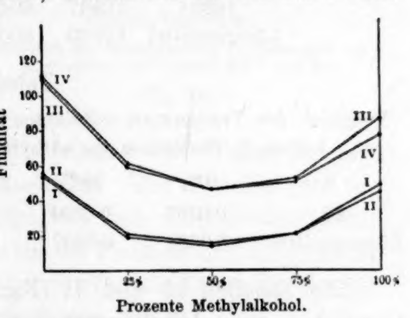
	v	0%	25%	50%	75%	100%	Methylalkohol
a. bei 0°.	10	57·58	31·22	28·36	40·35	104·18	Kurve II
	Lösungsmittel	56·24	30·27	27·89	40·81	110·72	Kurve I
b. bei 25°.	10	113·34	77·08	68·40	83·24	157·37	Kurve IV
	1600	113·17	76·34	67·82	83·56	164·34	
	Lösungsmittel	112·23	76·18	67·72	83·60	164·36	Kurve III

Tabelle 29.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Methylalkohol
10	0·0387	0·0588	0·0565	0·0425	0·0204
Lösungsmittel	0·0398	0·0607	0·0571	0·0419	0·0194

Die Tabellen 28 und 29 (Fig. 17) zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser ein ausgesprochenes Fluiditätsminimum in dem 50%igen Gemisch, sowohl bei 25 wie bei 0° aufweist, obgleich im letztern Falle nur ein geringer Unterschied zwischen den Werten in den 25%igen und den 50%igen Gemischen besteht. Es ist besonders wichtig, hier festzustellen, dass Rhodankalium in Wasser eine ausgesprochen negative innere Reibung (oder positive Fluidität) zeigt, und dass die positiven Viskositätswerte nicht vor einem ungefähr gleich weit zwischen dem 50- und dem 75%igen Gemisch liegenden Gemisch erreicht werden. Mit andern Worten: eine $^1/_{10}$-norm. wässerige Rhodankaliumlösung hat eine viel geringere innere Reibung (oder eine viel grössere Fluidität) als reines Wasser. Anderseits hat eine $^1/_{20}$-norm. Lösung von Rhodankalium in Methylalkohol eine grössere Viskosität (oder eine kleinere Fluidität) als das reine Lösungsmittel. Diese beiden Wirkungen sind einander entgegengesetzt, und die innere Reibung (oder die Fluidität) der $^1/_{10}$-norm. Lösung und des reinen Lösungsmittels ist für ein zwischen dem 50- und dem 75%igen Gemisch liegenden Gemisch gleich gross. Die normale oder allgemeine Wirkung eines Salzes,



Prozente Methylalkohol.

Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

Fig. 17.

das in Wasser aufgelöst wird, besteht in einer Erhöhung der innern Reibung. Fälle negativer Viskosität sind von andern Forschern beobachtet worden, und es soll darauf in dieser Abhandlung später noch zurückgekommen werden. Es ist zu beachten, dass der Unterschied zwischen der innern Reibung der Lösung und des reinen Lösungsmittels für Methylalkohol grösser ist, als für Wasser oder eines der Gemische. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind für die 0-, 25- und 50%igen Gemische im reinen Lösungsmittel grösser als in den Lösungen, und umgekehrt verhalten sich die 75- und 100%igen Gemische. Die Werte der Temperaturkoeffizienten sind am höchsten in dem 25%igen Gemisch.

Tabelle 30.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser.

	v	0%	25%	50%	75%	100%	Äthylalkohol
a. bei 0°.	10	57·58	20·39	14·83	20·16	44·71	Kurve II
	Lösungsmittel	56·24	19·47	14·27	20·01	47·44	Kurve I
b. bei 25°.	10	113·04	61·35	46·55	50·81	79·28	Kurve IV
	1600	113·17	60·50	46·13	51·57	83·54	
	Lösungsmittel	112·23	60·19	46·08	51·68	87·36	Kurve III

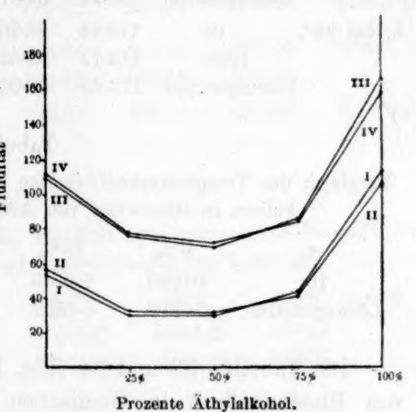
Tabelle 31.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Äthylalkohol
10	0·0387	0·0804	0·0856	0·0608	0·0309
Lösungsmittel	0·0398	0·0837	0·0892	0·0633	0·0337

Die Tabellen 30 und 31 (Fig. 18) zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol mit Wasser im 50%igen Gemisch ein ausgesprochenes Fluiditätsminimum besitzt. Auch hier finden wir in den wässerigen Gemischen bis zu einem zwischen dem 50- und dem 75%igen liegenden Gemisch einen negativen Reibungskoeffizient; von da ab ist er positiv. Der Unterschied zwischen der innern Reibung in den Lösungen und dem reinen Lösungsmittel ist in reinem Äthylalkohol viel grösser als im reinen Wasser, und man wird auch bemerken, dass der Unterschied zwischen der Viskosität in der Lösung und dem reinen Lösungsmittel im Falle des Äthylalkohols bei 25° grösser ist, als bei 0°. Eine Betrachtung der Temperaturkoeffizienten der Fluiditäten zeigt, dass sie in allen Gemischen für das reine Lösungsmittel grösser sind, als für die Lösung. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind im 50%igen Gemisch am grössten.

Tabelle 29 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Wasser mit zunehmender Verdünnung in den 0-, 25- und 50%igen Gemischen steigen und in den 75- und 100%igen Gemischen fallen. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in den gleichen Gemischen wachsen in allen Fällen mit steigender Verdünnung, ausgenommen im 100%igen Gemisch, wo das Gegenteil eintritt. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium nehmen in allen Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung zu. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind am grössten in dem 25%igen Gemisch, und das Gleiche gilt auch für die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sowohl von Kupferchlorid als von Rhodankalium.



Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

Fig. 18.

Tabelle 32 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser in allen Fällen mit steigender Verdünnung zunehmen. Das Gleiche gilt für die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid und Rhodankalium. Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität sind am grössten in den 50%igen Gemischen, und dasselbe gilt für die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der beiden erwähnten Salze.

Tabelle 32.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität der Lösungen in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser.

v	Substanz	0%	25%	50%	75%	100%
		Fluidität.				
10	*KCNS*	0·0387	0·0804	0·0856	0·0608	0·0309
Lösungsmittel		0·0398	0·0837	0·0892	0·0633	0·0337
		Leitfähigkeit.				
10	$CuCl_2$	0·0329	0·0543	0·0556	0·0360	0·0153
1600		0·0371	0·0635	0·0683	0·0432	0·0235
10	*KCNS*	0·0316	0·0518	0·0590	0·0449	0·0224
1600		0·0325	0·0600	0·0636	0·0490	0·0268

Tabelle 33.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser.

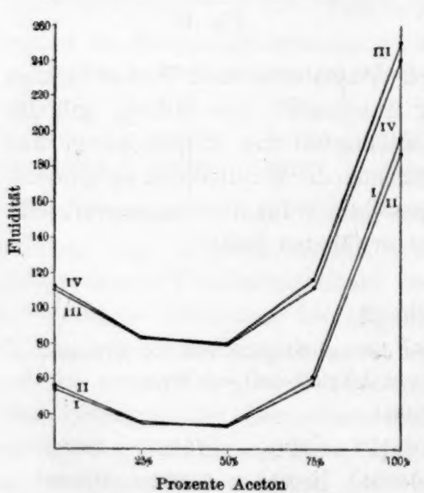
	v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton	
a. bei 0°.	10	57·58	35·10	33·27	57·58	188·91	Kurve II
	Lösungsmittel	56·24	34·87	33·42	59·00	198·24	Kurve I
b. bei 25°.	10	113·34	83·20	78·88	111·11	242·38	Kurve IV
	1600	113·17	82·92	79·40	114·12	249·36	
	Lösungsmittel	112·23	83·00	79·52	114·58	251·46	Kurve III

Tabelle 34.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	0·0387	0·0548	0·0548	0·0372	0·0113
Lösungsmittel	0·0398	0·0552	0·0552	0·0377	0·0107

Die Tabellen 33 und 34 (Fig. 19) zeigen, dass die Fluiditätskurven von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser in dem 50%igen Gemisch sowohl bei 0 wie bei 25° ein Minimum aufweisen. Auch hier wieder finden wir den negativen Viskositätskoeffizienten in den wässerigen Lösungen und in den 25%igen Gemischen. Der negative Temperaturkoeffizient wird zwischen dem 25- und dem 50%igen Gemisch gleich Null und ist von da an positiv. Es ist auch zu beachten, dass die Zunahme der innern Reibung mit zunehmender Verdünnung in Aceton grösser ist als in Wasser, und dass die Viskosität des Acetons sehr viel geringer ist als diejenige des Wassers.



Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser bei 0 und 25°.

Fig. 19.

Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität nehmen in allen Gemischen mit zunehmender Verdünnung zu, ausgenommen in den 100%igen Gemischen, und die höchsten Temperaturkoeffizienten finden sich in den 25- und 50%igen Gemischen. Die Werte sind in diesen beiden Fällen bis auf die vierte Dezimale identisch.

Tabelle 35.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol.

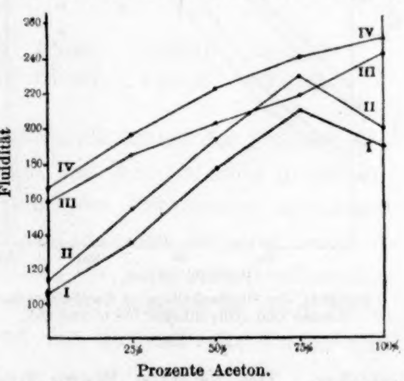
	v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton	
bei 0°:	10	104·18	134·61	177·56	211·62	188·91	Kurve I
	Lösungsmittel	110·72	153·92	193·16	230·54	198·24	Kurve II
bei 25°:	10	157·37	185·86	202·74	218·99	242·38	Kurve III
	1600	164·34	195·49	213·92	235·12	249·36	
	Lösungsmittel	164·36	196·56	222·33	240·60	251·46	Kurve IV

Tabelle 36.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	0·0204	0·0152	0·00567	0·00139	0·0113
Lösungsmittel	0·0194	0·0111	0·00604	0·00175	0·0107

Die Tabellen 35 und 36 (Fig. 20) zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0° ein ausgesprochenes Maximum aufweist, welches bei 25° verschwindet. Die Kurven für 25° zeigen indessen eine Zunahme der Fluidität in den 75%igen Gemischen, so dass aber die Werte dieses „Maximums" höher sind, als die Mittelwerte für die beiden Lösungsmittel. Es ist auch zu beachten, dass obgleich die Zunahme der Fluidität mit steigender Verdünnung in Aceton und in Methylalkohol ungefähr die gleiche ist, diese Zunahme doch in den Gemischen viel grösser ist, und besonders in den 50- und 75%igen Gemischen.



Prozente Aceton.
Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol bei 0 und 25°.
Fig. 20.

Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität nehmen mit steigender Verdünnung in den 0-, 25- und 100%-igen Gemischen ab, steigen dagegen in den 50- und 75%igen Gemischen, den Gemischen mit dem Maximum der Fluidität.

Tabelle 37.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol.

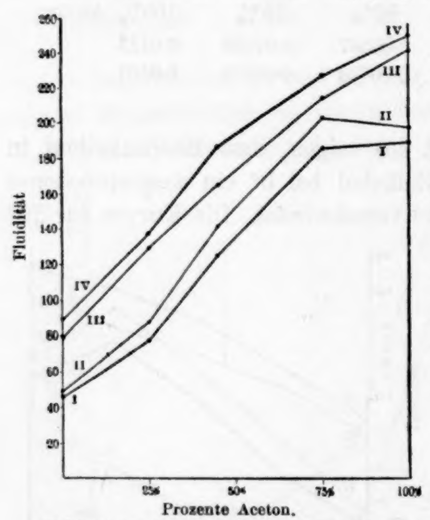
	v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton	
bei 0°:	10	44·71	76·80	126·04	186·81	188·91	Kurve I
	Lösungsmittel	47·44	86·53	141·24	204·07	198·24	Kurve II
bei 25°:	10	79·28	128·07	165·92	214·45	242·38	Kurve III
	1600	83·54	131·29	185·98	224·57	249·36	
	Lösungsmittel	87·36	136·39	187·51	227·62	251·46	Kurve IV

Tabelle 38.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	0·0309	0·0267	0·0127	0·00592	0·0113
Lösungsmittel	0·0337	0·0231	0·0131	0·00462	0·0107

Die Tabellen 37 und 38 (Fig. 21) zeigen, dass ein Gemisch von Aceton und Äthylalkohol bei 0° ein Maximum der Fluidität in dem 75%igen Gemisch besitzt. Die Lösungsmittelgemische bei 25° und die Lösungen von Rhodankalium in den Gemischen zeigen dieses Maximum nicht, obgleich sich auch hier höhere Werte zeigen, als sich nach der Mischungsregel berechnen. Es sei auch darauf hingewiesen, dass die Zunahme der Fluidität mit zunehmender Verdünnung in den 50- und 75%igen Gemischen am grössten ist.



Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol bei 0 und 25°.

Fig. 21.

Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität steigen mit steigender Verdünnung in den 0- und 50%igen Gemischen, nehmen dagegen ab in den 25-, 75- und 100%igen Gemischen. Die grössten Werte finden sich in den 0%igen Lösungen.

Tabelle 39.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität der Lösungen in Gemischen von Aceton und Wasser.

Fluidität:

v	Substanz	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	*KCNS*	0·0387	0·0548	0·0548	0·0372	0·0113
Lösungsmittel		0·0398	0·0552	0·0552	0·0337	0·0107

Leitfähigkeit:

10	$CuCl_2$	0·0329				
1600	$CuCl_2$	0·0371				
10	*KCNS*	0·0316	0·0398	0·0402	0·0283	0·00481
1600	*KCNS*	0·0325	0·0404	0·0432	0·0312	0·00815

Tabelle 39 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Wasser mit zunehmender Verdünnung wachsen, mit Ausnahme der Lösungen in reinem Aceton. Die maximalen Werte dieser Temperaturkoeffizienten finden sich in den 25- und 50⁰/₀igen Gemischen. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in diesen Gemischen steigen mit steigender Verdünnung. Die maximalen Werte hat das 50⁰/₀ige Gemisch.

Tabelle 40.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität der Lösungen in Gemischen von Aceton und Methylalkohol.

Fluidität:

v	Substanz	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	*KCNS*	0·0204	0·0152	0·00567	0·00139	0·0113
Lösungsmittel		0·0194	0·0111	0·00604	0·00175	0·0107

Leitfähigkeit:

10	$CuCl_2$	0·00984				
1600	$CuCl_2$	0·00823				
10	*KCNS*	0·0154	0·0138	0·0123	0·00971	0·00481
1600	*KCNS*	0·0169	0·0157	0·0140	0·01176	0·00815

Tabelle 40 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Methylalkohol in den 0-, 25- und 100⁰/₀igen Gemischen mit steigender Verdünnung abnehmen und sich umgekehrt verhalten in dem 50- und dem 75⁰/₀igen Gemisch. Die Maximalwerte hat der Methylalkohol. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium dagegen nehmen in allen Fällen mit zunehmender Verdünnung zu, und die Maximalwerte finden sich im Methylalkohol.

Tabelle 41.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol.

Fluidität:

v	Substanz	0%	25%	50%	75%	100% Aceton
10	*KCNS*	0·0309	0·0267	0·0127	0·00592	0·0113
Lösungsmittel		0·0337	0·0231	0·0131	0·00462	0·0107

Leitfähigkeit:

10	$CuCl_2$	0·0153				
1600	$CuCl_2$	0·0235				
10	*KCNS*	0·0224	0·0172	0·0126	0·00868	0·00481
1600	*KCNS*	0·0268	0·0201	0·0175	0·01237	0·00815

Tabelle 41 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Fluidität von Rhodankalium in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol in den 0- und 50%igen Gemischen mit wachsender Verdünnung zunehmen, und in den 25-, 75- und 100%igen Gemischen unter gleichen Bedingungen abnehmen. Die höchsten Werte befinden sich im 0%igen Gemisch. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Rhodankalium in diesen Gemischen nehmen in allen Fällen mit wachsender Verdünnung zu. Die Maximalwerte finden sich im 0%igen Gemisch.

Tabelle 42.

Vergleich der Fluiditäten der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol.

	v	0%	25%	50%	75%	100% Methylalkohol
bei 0°:	10	44·71	58·58	74·56	94·46	104·18
	Lösungsmittel	47·44	61·84	79·45	99·68	110·72
bei 25°:	10	79·28	101·10	120·91	149·56	157·37
	1600	83·54	105·27	126·51	147·24	164·34
	Lösungsmittel	87·36	105·48	124·86	147·29	164·36

Tabelle 43.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität der Lösungen von Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol von 0 bis 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% Methylalkohol
10	0·0309	0·0290	0·0249	0·0195	0·0204
Lösungsmittel	0·0337	0·0282	0·0229	0·0191	0·0194

Die Tabellen 42 und 43 zeigen, dass Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol in den 50- und 75%igen Gemischen ein Steigen der Fluidität über die nach der Mischungsregel berechneten Werte aufweist.

Die Temperaturkoeffizienten der Fluidität nehmen mit Ausnahme des 0%igen Gemisches in allen Fällen mit steigender Verdünnung ab. Der Maximalwert findet sich im 0%igen Gemisch.

Tabelle 44.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität der Lösungen in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol.

Fluidität:

v	Substanz	0%	25%	50%	75%	100% Methylalkohol
10	*KCNS*	0·0309	0·0290	0·0249	0·0195	0·0204
Lösungsmittel		0·0337	0·0282	0·0229	0·0191	0·0194

Leitfähigkeit:

10	$CuCl_2$	0·0153	0·00992	0·00901	0·00853	0·00984
1600	$CuCl_2$	0·0235	0·01831	0·01620	0·01260	0·00823
10	*KCNS*	0·0224	0·0204	0·0183	0·0166	0·0154
1600	*KCNS*	0·0268	0·0237	0·0209	0·0181	0·0169

Tabelle 44 zeigt, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Kupferchlorid in allen Fällen, mit Ausnahme des 100%igen Gemisches mit steigender Verdünnung zunimmt, und dass die höchsten Werte in dem 0%igen Gemisch auftreten.

Die entsprechenden Temperaturkoeffizienten für Rhodankalium nehmen in allen Fällen mit wachsender Verdünnung zu, und die Maximalwerte finden sich im 0%igen Gemisch.

Zusammenfassung der festgestellen Tatsachen.

1. Ein Minimum der Leitfähigkeit ist in den folgenden Fällen beobachtet worden: Rhodankalium in 50% Methylalkohol und Wasser bei 0°. Dasselbe verschiebt sich bei 25° nach dem 75%igen Gemisch; weiterhin in 50% Aceton und Wasser bei 0 und 25°, mit der einzigen Ausnahme der $^1/_{10}$-norm. Lösung bei 25°; ebenso in dem 50- und dem 75%igen Gemisch von Äthylalkohol und Wasser, mit Ausnahme der $^1/_{10}$-norm. Lösung bei 0°. Bei 25° zeigen die $^1/_{800}$- und $^1/_{1600}$-norm. Lösungen Maximalwerte, die in dem 75%igen Gemisch auftreten.

2. Ein ausgesprochenes Sinken unter die nach der Mischungsregel aus den Werten für die reinen Lösungsmittel berechneten Zahlen, ist in den folgenden Fällen beobachtet worden. a. Kupferchlorid in Methylalkohol und Wasser, das Sinken der Werte ist am ausgesprochensten in dem 50%igen Gemisch. In Äthylalkohol und Wasser im 25- und im 50%igen Gemisch. In Methylalkohol und Äthylalkohol im 25- und im 50%igen Gemisch. b. Rhodankalium in Gemischen von Methylalkohol und Äthylalkohol, bei den Verdünnungen von $^1/_{400}$, $^1/_{800}$ und $^1/_{1600}$ Normalität; in Gemischen von Aceton und Methylalkohol und in Gemischen von Aceton und Äthylalkohol.

3. Es ist beobachtet worden, dass in allen Fällen, in denen in den Kurven kein richtiges Minimum auftritt, sondern nur ein Sinken unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte, ein grosser Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten in den beiden ungemischten oder reinen Lösungsmitteln besteht. Es ist völlig einleuchtend, dass dieser Unterschied von wesentlichem Einfluss darauf sein muss, ob in den Kurven ein wirkliches Minimum auftritt oder nicht, und wir wollen besonders auf die Tatsache hinweisen, dass obgleich nicht in allen

Fällen ein wirkliches Minimum auftritt, wir doch virtuell ein Leitfähigkeitsminimum haben, wenn die reinen Lösungsmittel gemischt werden, und dass dieses Minimum in den 50- und 75 %igen Gemischen auftritt. Es bestehen nur sehr wenige Ausnahmen dieses Satzes, und diese sollen in Abschnitt 4 angegeben werden.

4. Ein Leitfähigkeitsmaximum ist in den folgenden Fällen beobachtet worden: Rhodankalium in 75 % Aceton und Methylalkohol in den $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-norm. Lösungen bei 0° und in den $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. Lösungen bei 25°. In Aceton und Äthylalkohol zeigen die $^1/_{10}$-norm. Lösungen in dem 75 %igen Gemisch ein ausgesprochenes Maximum, und eine entschiedene Neigung zu einem Maximum besitzen die $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$- und $^1/_{200}$-norm. Lösungen.

5. Es ist beobachtet worden, dass ein ausgesprochener Unterschied nicht nur in den numerischen Werten der molekularen Leitfähigkeit, sondern auch in den einander entsprechenden Zunahmen der Werte mit steigender Verdünnung zwischen Kupferchlorid (einem ternären) und Rhodankalium (einem binären Elektrolyten) in einem gegebenen reinen Lösungsmittel besteht. In reinem Wasser z. B. steigt bei 25° die Leitfähigkeit von Kupferchlorid von 162·6 in der $^1/_{10}$-norm. Lösung auf 249·7 in der $^1/_{1600}$-norm. Lösung, während die Leitfähigkeit von Rhodankalium unter den gleichen Bedingungen von 117·7 auf 131·6 anwächst.

Mit andern Worten, die Leitfähigkeitswerte für Kupferchlorid in Wasser sind viel grösser, als die entsprechenden Werte für Rhodankalium.

In reinem Methylalkohol steigt die Leitfähigkeit von Kupferchlorid bei 25° von 17·98 auf 72·64, während die Leitfähigkeit von Rhodankalium unter den gleichen Bedingungen von 64·81 auf 102·41 steigt. So sehen wir, dass, obgleich die Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Wasser viel grösser ist, als diejenige von Rhodankalium, in Methylalkohol gerade das Gegenteil zutrifft, d. h. die Leitfähigkeit von Kupferchlorid in Methylalkohol ist viel geringer, als diejenige von Rhodankalium unter den gleichen Bedingungen.

In reinem Äthylalkohol steigt die Leitfähigkeit von Kupferchlorid bei 25° von 4·88 auf 25·24, diejenige von Rhodankalium dagegen unter den gleichen Bedingungen von 22·97 auf 42·73.

Ähnliche Daten, wie die eben angeführten, sind auch von andern Forschern auf diesem Gebiete erhalten worden. Aus der Arbeit von Jones und Mc Master[1]) entnehmen wir, dass Lithiumbromid (ein

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **36**, 335 (1906).

binärer Elektrolyt) in Wasser eine Zunahme der Leitfähigkeit von 86·09 auf 106·23 zeigt, wenn die Verdünnung von $^1/_{10}$ auf $^1/_{1600}$ Normalität steigt.

Kobaltchlorid (ein ternärer Elektrolyt) zeigt innerhalb desselben Verdünnungsbereichs eine Zunahme von 156·36 auf 221·50.

In Methylalkohol fanden sie für die gleiche Zunahme der Verdünnung für das Lithiumbromid eine Zunahme von 50·21 auf 83·64 und für Kobaltchlorid eine solche von 41·78 auf 133·33.

In Äthylalkohol steigt die Leitfähigkeit von Lithiumbromid von 17·22 auf 33·36 und diejenige von Kobaltchlorid von 7·64 auf 33·59, wenn die Verdünnung von $^1/_{10}$- auf $^1/_{1600}$-Normalität erhöht wird.

In Aceton steigt Lithiumbromid innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereichs von 110·82 auf 85·90, und Kobaltchlorid steigt von 9·47 in $^1/_{100}$-norm. Lösung auf 10·45 in $^1/_{1600}$-norm. Lösung.

Jones und Bingham[1]) erhielten die folgenden Zahlen für Lithiumnitrat, Kaliumjodid und Calciumnitrat. Die Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Wasser steigt, wenn die Verdünnung von $^1/_{10}$ auf $^1/_{1600}$ Normalität erhöht wird, von 83·9 auf 102·8, Kaliumjodid erhöht in Wasser in $^1/_{200}$- bis $^1/_{1600}$-norm. Lösungen seine Leitfähigkeit von 136·3 auf 140·7. Die Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Wasser steigt in $^1/_{10}$- bis $^1/_{1600}$-norm. Lösung von 165·5 auf 249·8. Auch hier wieder sehen wir, dass ternäre Elektrolyte in wässeriger Lösung eine viel höhere Leitfähigkeit zeigen als binäre.

Die Leitfähigkeit von Lithiumnitrat in Methylalkohol steigt in $^1/_{10}$- bis $^1/_{1600}$-Lösungen von 51·31 auf 86·7, diejenige von Jodkalium in Methylalkohol in $^1/_{200}$- bis $^1/_{1600}$-norm. Lösungen von 91.4 auf 103·3. Die Leitfähigkeit von Calciumnitrat in Methylalkohol steigt in dem Bereich von $^1/_{10}$- bis $^1/_{1600}$-Normalität von 17·17 auf 35·4; die Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Aceton steigt in $^1/_{200}$- bis $^1/_{1600}$-Lösung von 118·0 auf 141·1, und Calciumnitrat in Aceton erhöht in $^1/_{210}$- bis $^1/_{1600}$-norm. Lösung seine Leitfähigkeit von 5·67 auf 12·62.

6. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nehmen bis auf eine Ausnahme mit wachsender Verdünnung zu. Diese Ausnahme ist Kupferchlorid in Methylalkohol. Die Zunahme ist nicht regelmässig, aber ganz ausgesprochen, wenn der Unterschied der Werte in $^1/_{10}$-norm. und $^1/_{1600}$-norm. Lösungen in Betracht gezogen wird.

7. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben immer ein Maximum in den Gemischen von Wasser mit den Alkoholen oder Aceton und haben nie ein Maximum in den Gemischen der Alkohole miteinander oder mit Aceton.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **34**, 497 (1905).

Die Einzelfälle, auf die sich diese Behauptung gründet, sind: Kupferchlorid in 25% Methylalkohol und Wasser in 50% Äthylalkohol und Wasser; Rhodankalium in den 25- und 50%igen Gemischen von Methylalkohol und Wasser und in 50% Aceton und Wasser und in 50% Äthylalkohol und Wasser.

Die Zahlen von Jones und Mc Master[1]) zeigen, dass obige Regel auch gültig ist für Lithiumbromid in 25% Methylalkohol und Wasser, in 50% Äthylalkohol und Wasser und in 50% Aceton und Wasser. Sie gilt auch für Kobaltchlorid in 25% Methylalkohol und Wasser, in 50% Äthylalkohol und Wasser und in 75% Aceton und Wasser.

Aus der Arbeit von Jones und Bingham[2]) folgt, dass Obiges auch zutrifft für Lithiumnitrat in 25% Aceton und Wasser, für Kaliumjodid in 50% Aceton und Wasser und für Calciumnitrat in 25- und in 50% Aceton und Wasser.

8. Der Vergleich der molekularen Leitfähigkeiten von Rhodankalium in Aceton mit den entsprechenden in Wasser lehrt einige wichtige Tatsachen. Die Leitfähigkeitswerte in den $^1/_{10}$-norm. Lösungen sind gewöhnlich in Aceton viel niedriger als in Wasser, aber mit steigender Verdünnung werden sie in Aceton sehr viel höher als in Wasser. Das Gleiche sieht man, wenn man die Leitfähigkeit der Lösungen in Aceton mit derjenigen der Lösungen in den Alkoholen vergleicht, aber in nicht so ausgesprochenem Masse. Die Werte werden in Aceton höher als in einem der Alkohole.

9. Ein ausgesprochenes Fluiditätsminimum ist in den folgenden Fällen beobachtet worden: 50% Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°; 50% Äthylalkohol und Wasser; 50% Aceton und Wasser.

10. Ein Fluiditätsminimum ist in den folgenden Fällen festgestellt worden: in 75% Aceton und Methylalkohol bei 0°. Obgleich dieses Maximum bei 25° verschwunden ist, so übersteigen doch die Werte in den Gemischen die nach der Mischungsregel berechneten Zahlen. Überdies findet sich ein Maximum in $^1/_{10}$-norm. Rhodankalium-lösungen in 75% Aceton und Äthylalkohol bei 0°. Das reine Lösungsmittel zeigt dieses Maximum nicht bei 0°, und das Maximum ist bei 25° sowohl in der Lösung als auch im Lösungsmittel verschwunden, aber dennoch steigen in beiden Fällen im 75%igen Gemisch die Werte über die nach der Mischungsregel berechneten. Dieses

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

Steigen der Werte über die „Mischungsregelwerte" findet sich auch in den Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol.

11. Einen ausgesprochen negativen Reibungskoeffizienten zeigt Rhodankalium in wässeriger Lösung. In den andern reinen Lösungsmitteln, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, besitzt Rhodankalium einen positiven Viskositätskoeffizienten, und in Gemischen der andern Lösungsmittel mit Wasser wird der Reibungskoeffizient in den folgenden Fällen gleich Null. Bei einem Mischungsverhältnis, das ungefähr in der Mitte zwischen dem 50- und dem 75%igen Gemisch von Methylalkohol und Wasser liegt, und in einem ähnlichen Gemisch von Äthylalkohol und Wasser und in einem zwischen dem 25- und dem 50%igen Gemisch liegenden Gemisch von Aceton und Wasser.

12. Die Temperaturkoeffizienten besitzen ein Maximum in den Gemischen der andern Lösungsmittel mit Wasser in dem 25- und 50%igen Gemisch, und in keinem Falle besitzen sie ein Maximum in den Gemischen der Alkohole oder dieser mit Aceton.

Erörterung der Resultate.

Es wäre aus einigen Gründen wünschenswert, die aus unserer Leitfähigkeitsuntersuchung sich ergebenden Tatsachen in einem Abschnitt abzuhandeln und die Ergebnisse unserer Arbeit über die Fluidität in einem zweiten Abschnitt, aber infolge der engen Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität scheint es am ratsamsten, die Erörterung so vorzunehmen, dass diese gegenseitigen Beziehungen klarer hervorgehoben werden.

Eine Erklärung des Minimums der molekularen Leitfähigkeit ist schon von Jones und Lindsay[1]) gegeben worden, und dieselbe ist, wie schon in dem einleitenden Abschnitt dieser Abhandlung bemerkt wurde, durch die Arbeit von Jones und Murray[1]) experimentell gestützt worden. Diese Erklärung wurde indes nur auf die Fälle angewendet, in denen ein wirkliches Minimum auftritt, aber wie wir schon ausgesprochen haben, existieren ebenso viele Fälle, in denen die Kurven nur ein Fallen unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte zeigen. Wir haben gezeigt, dass wir in diesen Fällen von einem virtuellen Minimum sprechen können, und wir dehnen die Hypothese von Jones und Lindsay auch für diese Fälle aus, da sie, wie wir glauben, sowohl auf die tatsächlichen wie die virtuellen Minima Bezug hat. Da diese beiden Fälle bei weitem den grössten Teil der bis jetzt

[1]) Loc. cit.

in gemischten Lösungsmitteln erhaltenen Leitfähigkeitsresultate darstellen, so scheint es, dass die Hypothese von Jones und Lindsay, wenn sie auf die Frage der Leitfähigkeit in gemischten Lösungsmitteln angewendet wird, völlig allgemein ist.

Ein weiterer Beweis für diese Erklärung ergibt sich aus unserer Fluiditätsuntersuchung. Ein ausgesprochenes Fluiditätsminimum tritt in den 50%igen Gemischen von Wasser und Methylalkohol, Wasser und Äthylalkohol und Wasser und Aceton auf. In denselben Gemischen findet sich auch das Leitfähigkeitsminimum.

F. H. Getman[1]) zog, bei der Diskussion des Viskositätsmaximums (oder Fluiditätsminimums) das auftritt, wenn die Alkohole und Wasser gemischt werden, den Schluss, dass, wenn die Association einer Flüssigkeit durch die Gegenwart einer andern associierten Flüssigkeit vermindert wird, die Viskosität eines 50%igen Gemisches dieser Flüssigkeiten kleiner sein sollte, als sie sich nach der Mischungsregel berechnet. Diese Schlussfolgerung beruht, wie wir sehen werden, auf einem Irrtum. Die Untersuchung von Thorpe und Rodger[2]) hat deutlich gezeigt, dass die Viskosität als Summe der Kräfte, die die Moleküle aufeinander ausüben, angesehen werden kann. Daher wird, wenn zwei associierte Flüssigkeiten vermischt werden, falls sie gegenseitig ihre Association vermindern, die Gesamtzahl der Moleküle in einem gegebenen Volumen der Gemische erhöht, und folglich wird die Gesamtoberfläche der Moleküle der Lösungsmittel vergrössert, d. h. die gesamte Reibungsfläche wird vergrössert, woraus eine Erhöhung der Viskosität folgt. Der Punkt, in welchem die innere Reibung der gemischten Lösungsmittel ein Maximum erreicht, ist daher der Punkt, in welchem die geschilderte Einwirkung der reinen Lösungsmittel aufeinander am grössten ist. Wir sehen daher, dass wir in dem Punkte, in dem wir das Viskositätsmaximum finden, die höchste Zahl einfacher Moleküle der beiden Lösungsmittel haben.

Aus dieser Ansicht über die Ursache des Fluiditätsminimums (oder Viskositätsmaximums ergibt sich unmittelbar der Grund für das Leitfähigkeitsminimum. Da die Association der Lösungsmittel im Punkte des Fluiditätsminimums ihr Minimum besitzt, hat auch das Dissociationsvermögen der Lösungsmittel seinen Minimalwert, und das Minimum der Leitfähigkeit ist eine natürliche Folge hiervon.

Wie schon hervorgehoben wurde, haben wir in den Minimalpunkten der Leitfähigkeit die Erscheinung einer sehr geringen Zunahme der

[1]) Journ. Chim. Phys. **4**, 403 (1906).
[2]) Phil. Trans. **158**, A, 307 (1894).

molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung, wie sich dies aus der Tatsache ergibt, dass sich die Leitfähigkeitskurven für die verschiedenen Verdünnungen einander nähern, wenn sie in die Nähe des Minimalpunktes kommen. Auch dies ergibt sich als eine natürliche Folgerung aus unserer Theorie. Da die Association der Lösungsmittel in diesen Punkten ihr Minimum hat, wie dies bereits gezeigt wurde, so hat auch ihr Dissociationsvermögen seinen Minimalwert, und folglich hat eine Vermehrung der Menge des vorhandenen Lösungsmittels wenig Einfluss auf die Dissociation des gelösten Salzes. Um dies noch deutlicher zu machen, wollen wir annehmen, das Salz sei in einem Lösungsmittel ohne Dissociationsvermögen aufgelöst, dann würde ganz unabhängig von der Menge des Lösungsmittels die Dissociation des Salzes und mithin die molekulare Leitfähigkeit der Lösung gleich Null bleiben. Wenn nun ein Lösungsmittel mit sehr geringem Dissociationsvermögen benutzt würde, so ist klar, dass verhältnismässig grosse Mengen davon erforderlich wären, um einen sehr merklichen Einfluss auf die Dissociation des gelösten Salzes auszuüben.

In einigen wenigen Fällen wurde ein Maximum der Leitfähigkeit beobachtet. Diese Fälle finden sich in gewissen Gemischen der Alkohole mit Aceton. Ähnliche Fälle, und in den gleichen Lösungsmitteln, wurden zuerst von Jones und Bingham[1]) beobachtet. Sie führten als Erklärung an, dass diese Maxima entweder auf einer Zunahme der Zahl der vorhandenen Ionen oder auf einer Verminderung des Ionendurchmessers beruhten, durch welch letztern Umstand eine höhere Geschwindigkeit der Ionenbewegung ermöglicht werden würde. Wie schon bemerkt wurde, ist ihr endgültiger Schluss, dass die letztere Erklärung, d. h. eine Verminderung des Ionendurchmessers die wahrscheinlichere ist. Es erhebt sich indessen die Frage: Weshalb findet diese Veränderung des Ionendurchmessers statt?

Die bisher zu Gebote stehenden experimentellen Daten genügen nicht, um eine endgültige Beantwortung dieser Frage zu rechtfertigen. Wir geben aber die folgende Deutung als möglicherweise zutreffend. Die Zunahme der Fluidität ist im Lichte des hinsichtlich der Ursache der Maxima und Minima in den Fluiditätskurven schon Gesagten, wahrscheinlich auf eine Erhöhung der Molekularaggregation des Lösungsmittels zurückzuführen. Diese Zunahme wird nicht notwendigerweise durch eine Erhöhung der Association eines der reinen Lösungsmittel hervorgerufen. In Wirklichkeit ist die Association der reinen Lösungsmittel aller Wahrscheinlichkeit nach in den Gemischen ver-

[1]) Loc. cit.

mindert. Die angedeutete Zunahme der Molekularaggregation mag nur auf einer molekularen Verbindung der nicht associierten Teile der reinen Lösungsmittel beruhen. Die jetzt allgemein hinsichtlich der chemischen Verbindung geteilte Ansicht ist, dass eine solche Verbindung gewöhnlich zwischen den Ionen stattfindet und nicht zwischen den Molekülen. Wir können, in gewissem Sinne, ein Molekül, das in seine Ionen aufgespalten ist, als in einem Zustand verminderter Atomaggregation befindlich betrachten, ebenso wie wir die Verminderung der Association bei der Vermischung zweier reiner Lösungsmittel als einen Zustand verminderter Molekularaggregation ansehen. Die Ionen befinden sich sicherlich in einem andern physikalischen Zustand, wie das undissociierte Molekül, insofern sie gleiche und entgegengesetzte elektrische Ladungen tragen, und wir haben keinerlei experimentelle Gründe für die Annahme, dass der nicht associierte Teil der Lösungsmittelmoleküle in den gemischten Lösungsmitteln sich im gleichen Zustand befindet. Es ist indessen der Unterschied in den Energiebeziehungen zwischen den Ionen, welcher die Grundlage für unsere jetzigen Ansichten über chemische Verbindung bildet. Nach der Analogie zu schliessen, ist es nicht undenkbar, um das Mindeste zu sagen, dass ein ähnlicher obgleich nicht identischer Unterschied der Energiebeziehungen die Ursache der molekularen Aggregation oder Association ist. Wenn eine solche Energiebeziehung besteht, so haben wir eine Erklärung für die Bildung von Komplexmolekülen, wie die Hydrate, Doppelsalze usw. Wenn die obige Schlussweise richtig ist, ist die Erklärung des Fluiditätsmaximums einfach. Nach Ramsay und Shields[1]) ist die Molekularkomplexität der vier Lösungsmittel die folgende:

Substanz	Molekularkomplexität zwischen 0 und 25°
Wasser	$(H_2O)_4$
Methylalkohol	$(CH_3OH)_{3\cdot4}$
Äthylalkohol	$(C_2H_5OH)_{2\cdot7}$
Aceton	$(CH_3COCH_3)_{1\cdot16}$

Aus diesen Zahlen ersehen wir, dass die Moleküle von Methyl- und von Äthylalkohol viel komplexer sind, als die Moleküle von Aceton. Zwecks grösserer Einfachheit werden wir unsere Erörterung auf Gemische von Aceton und Methylalkohol beschränken. Das Maximum der Fluidität tritt im 75%igen Gemisch der beiden Lösungsmittel auf. Man sollte ungefähr in diesem Gemisch den grössten Einfluss des Acetons auf den Methylalkohol erwarten, wegen der verhältnismässig grossen Menge des vorhandenen Acetons, und folglich sollten wir in einem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

solchen Gemisch die grösste Zahl nicht associierter Methylalkoholmoleküle haben. Ein Blick auf die Werte der Temperaturkoeffizienten der Fluiditäten der reinen Lösungsmittel, welche in dem 75%igen Gemisch ihr Minimum haben, zeigt, dass dies zutrifft. Da der Methylalkohol viel stärker associiert ist, als das reine Aceton, so wird eine geringe Menge davon eine verhältnismässig grössere Abnahme der Association des Acetons bewirken, und im 75%igen Gemisch sollten wir die günstigsten Bedingungen für die molekulare Verbindung dieser beiden Lösungsmittel zu finden hoffen. Das so gebildete Komplexmolekül erklärt das Fluiditätsmaximum im Sinne der schon angeführten Ansicht über Viskositäts- und Fluiditätsmaxima und -minima. Da die Fluidität des Lösungsmittels viel grösser geworden ist, ist die Ionengeschwindigkeit erhöht worden.

Demnach schliessen wir, dass das Leitfähigkeitsmaximum von zwei Faktoren abhängt: der Änderung des Ionendurchmessers und der Änderung der Fluidität des Lösungsmittels.

Die Durchsicht der Arbeiten von J. J. Thomson[1]), Brühl[2]), Nernst[3]), Ciamician[4]), Dutoit und Aston[5]), Ramsay und Shields[6]), Crompton[7]) und Donnan[8]) zeigt, dass die vorherrschende Ansicht über die Wirkung dissociierender Lösungsmittel auf gelöste Elektrolyte die ist, dass die dissociierende Wirkung des Lösungsmittels hauptsächlich eine Funktion der Dielektrizitätskonstante und des Associationsgrades des Lösungsmittels ist. Wir wollen aber die Aufmerksamkeit wieder auf die Tatsache lenken, dass die dissociierende Wirkung des Lösungsmittels auch zum grossen Teil von der Natur des gelösten Elektrolyten abhängt. Wir haben schon gesehen, dass die Leitfähigkeit von Kupferchlorid viel grösser ist, als die entsprechende Leitfähigkeit von Rhodankalium in Wasser. Wenn nun die dissociierende Wirkung aller Lösungsmittel ausschliesslich eine Funktion der Eigenschaften des Lösungsmittels wäre, so sollten wir erwarten, dass die Leitfähigkeit von Kupferchlorid in jedem Lösungsmittel grösser sein sollte, als das entsprechende Leitvermögen von Rhodankalium in diesem Lösungsmittel.

---

1) Phil. Mag. **36**, 320 (1893).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1894).
3) Ibid. **18**, 514 (1895); **27**, 319 (1898); **30**, 1 (1899).
4) Ibid. **6**, 403 (1890).
5) Compt. rend. **125**, 240 (1897).
6) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).
7) Journ. Chem. Soc. **71**, 925 (1897).
8) Phil. Mag. (6) **3**, 305 (1902).

Das ist aber nicht der Fall, denn wir finden, dass z. B. in Methylalkohol die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, wie in Wasser, und überdies, dass Rhodankalium in Methylalkohol eine viel höhere Leitfähigkeit besitzt, als Kupferchlorid unter den gleichen Bedingungen.

Eine Anzahl anderer ähnlicher Fälle ist in der Zusammenfassung der festgestellten Tatsachen in diesem Abschnitt erwähnt worden. Diese Tatsachen beweisen, dass die Natur des gelösten Salzes ebenfalls von bestimmendem Einfluss auf die dissociierende Wirkung eines Lösungsmittels ist. Die wahrscheinliche Erklärung für den ausgesprochenen Unterschied in der Wirkung dissociierender Lösungsmittel auf binäre und ternäre Elektrolyte ist, z. B. im Falle von Wasser und Methylalkohol, die folgende. Da Wasser ein stark associiertes Lösungsmittel ist, so besitzt es die Fähigkeit, die ternären Elektrolyte in die einfachsten Ionen zu spalten, so dass sie drei Ionen liefern. Methylalkohol andererseits, der weniger associiert ist, als Wasser, hat wahrscheinlich nur die Fähigkeit, die ternären Elektrolyte in zwei Ionen zu zerlegen, während die binären Elektrolyte sowohl in Wasser als auch im Alkohol in Ionen gespalten werden. Die Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Verdünnung in wässeriger Lösung ist durch Jones[1]) erklärt worden, und die gleiche Erklärung gilt zweifellos auch für die Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung in den gemischten Lösungsmitteln. In den gemischten Lösungsmitteln werden die Ionen wahrscheinlich von einer Hülle umgeben, welche aus den Molekülen der beiden reinen Lösungsmittel besteht. Die Tatsache, dass solche Solvate in andern Lösungsmitteln wie Wasser gebildet werden, ist durch die Untersuchung von Jones und Mc Master festgestellt worden[2]).

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben, wie schon festgestellt, ihr Maximum in den 25- und 50%igen Gemischen von Wasser mit den andern Lösungsmitteln. Dies erscheint auf den ersten Blick als bemerkenswerte Tatsache in Hinsicht auf das ausgedehnte experimentelle Material, welches von Jones und seinen Mitarbeitern zugunsten der von Jones vorgeschlagenen Hydrattheorie erbracht worden ist. Es scheint nur eine Erklärung dafür zu geben, dass nämlich in diesen besondern Gemischen die komplexesten Solvate gebildet werden. Diese komplexen Solvate ändern ihre Komplexität mit der Temperatur rascher, als die weniger komplexen, und folglich haben die

---

[1]) Amer. chem. Journ. **35**, 445 (1906).

[2]) Amer. chem. Journ. **35**, 316 (1906).

Temperaturkoeffizienten dort ihr Maximum. Es erhebt sich aber dann naturgemäss die Frage: Warum sind die Solvate in dem einen Gemisch komplexer als in dem andern? Man wird beobachtet haben, dass die maximalen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Gemischen von Methylalkohol und Wasser in der Regel in den 25 %igen Gemischen auftreten, doch sind sie auch in einigen Fällen in dem 50 %igen Gemisch. Die Maximalwerte der Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser begegnen uns meistens in dem 50 %igen Gemisch, obgleich wir sie in einigen Fällen im 25 %igen Gemisch antreffen.

Die Maximalwerte der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Gemischen von Aceton und Wasser finden sich vornehmlich in dem 50 %igen Gemisch, und einige wenige im 75 %igen. Die Tatsachen sind bedeutsam, wenn man sie unter Berücksichtigung des in der vorhergehenden Tabelle angegebenen Associationsgrades der in Frage kommenden Lösungsmittel betrachtet.

Da Aceton das wenigst associierte Lösungsmittel dieser Gruppe ist, so ist seine stärkste vermindernde Einwirkung auf die Association des Wassers ungefähr in dem 75 %igen Gemisch zu erwarten, wo die Menge des Acetons sehr gross ist. Man wird auch voraussehen, dass sich diese Einwirkung in den weniger hochprozentigen Gemischen zeigen wird, wenn Gemische von Lösungsmitteln mit höherer Association als Aceton mit Wasser in Betracht gezogen werden. Ein Blick auf die Fluiditätswerte lehrt, dass, obgleich Gemische von Methylalkohol und Wasser ein Minimum in dem 50 %igen Gemisch aufweisen, doch in dem 25 %igen Gemisch eine viel stärkere Neigung zu einem Minimum vorliegt, als im 75 %igen Gemisch. Wir sehen auch, dass, obgleich die Gemische von Äthylalkohol und Wasser ein Minimum im 50 %igen Gemisch zeigen, doch eine ausgesprochenere Neigung zu einem Minimum in dem 75 %igen, als in dem 25 %igen Gemisch auftritt. Der Fall der Gemische von Aceton mit Wasser ist nicht ganz so deutlich, aber auch hier ist das Minimum der Fluidität in dem 50 %igen Gemisch, und obgleich der absolute Wert der Fluidität in dem 75 %igen Gemisch grösser ist, als in dem 25 %igen, so sieht man doch leicht, wenn man den sehr grossen Unterschied in der Fluidität des Acetons und des Wassers berücksichtigt, dass auch in diesem Falle die Tendenz zu einem Minimum der Fluidität in dem 75 %igen Gemisch grösser ist, als in dem 25 %igen.

Diese Tatsachen zeigen deutlich, dass ungefähr in den 25- und 50 %igen Gemischen der andern Lösungsmittel mit Wasser die günstig-

sten Bedingungen für die Bildung von Molekularaggregaten, wie die Solvate, zwischen den Ionen des gelösten Salzes und den Molekülen der Lösungsmittel vorliegen. Mit andern Worten, wir müssen in den erwähnten Gemischen die grösste Anzahl von einfachen Molekülen des Lösungsmittels haben, und wie wir schon in anderm Zusammenhang ausgeführt haben, sind dies die Bedingungen, unter denen wir die weitgehendste Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Salz erwarten können.

Die Tatsache, dass die molekulare Leitfähigkeit von Rhodankalium in Aceton bei höhern Konzentrationen kleiner ist als in Wasser, dagegen in den verdünntern Lösungen im Aceton viel höher ist als im Wasser, kann mehrere Ursachen haben:

Zunächst einen viel grössern Dissociationsgrad und eine raschere Zunahme der Dissociation mit der Verdünnung in Aceton als in Wasser. Diese Auffassung ist aber unhaltbar mit Rücksicht auf den Umstand, dass Aceton viel weniger associiert ist als Wasser, und eine viel niedrigere Dielektrizitätskonstante besitzt. Diese Tatsachen führen uns gerade zu dem Schluss, dass Rhodankalium in Aceton viel weniger dissociiert ist als in Wasser.

Zweitens eine viel grössere Geschwindigkeit der Ionen in Aceton als in Wasser. Dass dies die wahrscheinliche Erklärung ist, zeigen die folgenden Überlegungen. Die Fluidität von Aceton ist viel grösser als die Fluidität von Wasser, und dies ist sicherlich einer der Faktoren, die die Erhöhung der Ionengeschwindigkeit bedingen; aber auf einen viel wichtigern Faktor weist uns das Studium der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hin. Es ist eine wichtige Tatsache, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Wasser nahezu zehnmal so gross sind als die entsprechenden Temperaturkoeffizienten in Aceton. Dies zeigt ganz deutlich, dass die in Acetonlösungen gebildeten Solvate viel weniger komplex sind, als die in wässerigen Lösungen gebildeten. Da die Ionen bei ihrer Bewegung durch die Lösung in Aceton, wie wir eben gesehen haben, eine viel geringere Hülle des Lösungsmittels mit sich zu führen haben, als in wässerigen Lösungen, wird ihre Geschwindigkeit viel grösser. Diese beiden Faktoren wirken in der gleichen Richtung, d. h. sie zielen beide darauf ab, die Ionengeschwindigkeit zu erhöhen, und sie sind vollständig ausreichend, um die Schlussfolgerung zu rechtfertigen, dass die molekularen Leitfähigkeiten von Rhodankalium grösser als in Wasser sind, infolge der viel höhern Geschwindigkeit der Ionen in Acetonlösungen.

Negative Reibungskoeffizienten.

Es ist seit einer Reihe von Jahren bekannt, dass, wenn gewisse Salze in Wasser aufgelöst werden, die entstehenden Lösungen eine geringere innere Reibung haben, als das reine Wasser. Es sind mehrere Theorien zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellt worden. Eine kurze, aber umfassende Zusammenstellung dieser Theorien findet sich bei Jones und Bingham[1]), und ein Hinweis auf die Literatur wird hier genügen. Euler[2]) benutzte die „Theorie der Elektrostriktion" von Drude und Nernst[3]) als wahrscheinliche Erklärung der negativen Viskosität. Es wurde aber später von Wagner[4]) gezeigt, dass diese Theorie unrichtig ist, da die innere Reibung eines Lösungsmittels durch Zusatz gewisser Nichtelektrolyte erniedrigt werden kann. Dunstan[5]), Blanchard[6]), Varenne und Godefroy[7]), Thorpe und Rodger und Traube[8]) scheinen alle die Viskositätsanomalien auf die Gegenwart von Hydraten zurückzuführen. Die Hydratarbeiten von Jones und seinen Mitarbeitern haben deutlich gezeigt, dass Kaliumchlorid und ähnliche Salze sogar in verdünnten Lösungen nur wenig hydratisiert sind, und da Kaliumchlorid eines der Salze ist, die, in Wasser gelöst, eine ausgesprochene negative innere Reibung verursachen, so ist sehr schwer einzusehen, wieso Hydrate zur Erklärung der negativen Viskosität ernstlich in Frage kommen können. Wagner[9]) hat den Einfluss von ungefähr 45 anorganischen Salzen auf die innere Reibung des Wassers untersucht. Aus seinen Angaben ist zu entnehmen, dass die einzigen Salze, welche negative Viskosität verursachen, die Salze des Cäsiums, Rubidiums, Kaliums und Thalliums (Thallosalze) sind, nämlich Cäsiumchlorid, Rubidiumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Thallonitrat. Nicht alle Kaliumsalze haben diese Fähigkeit, die innere Reibung des Wassers zu vermindern. Kaliumsulfat, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid und Kaliumchromat liefern alle positive Reibungskoeffizienten. Dies ist indessen durchaus nicht verwunderlich, da, wie schon erwähnt, deutlich gezeigt worden ist, dass die Viskosität einer Salzlösung eine additive Funktion des metallischen und des nicht

[1]) Loc. cit.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25,** 536 (1898).
[3]) Ibid. **15,** 79 (1894).
[4]) Ibid. **46,** 867 (1903).
[5]) Ibid. **49,** 590 (1904).
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26,** 1315 (1904).
[7]) Compt. rend. **137,** 992 (1903); **138,** 990 (1904).
[8]) Phil. Trans. **185,** A., 307 (1894).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5,** 31 (1890).

metallischen Ions des gelösten Salzes ist. Mit andern Worten, die Kationen und Anionen scheinen einander in manchen Fällen entgegenzuwirken, wie bei Kaliumsulfat, wo die SO_4-Ionen so stark bestrebt sind, einen positiven Viskositätskoeffizienten hervorzubringen, dass sie den negativen Einfluss des Kaliumions völlig überwinden. Die resultierende Wirkung besteht dann im Hervorbringen eines positiven Reibungskoeffizienten, wenn Kaliumsulfat in Wasser aufgelöst wird. Die erwähnten Tatsachen zeigen sehr deutlich, dass eine enge Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften von Cäsium, Rubidium und Kalium und dem Auftreten der negativen innern Reibung besteht. Bei der Besprechung der Viskosität im allgemeinen bemerken Thorpe und Rodger[1]), „dass die innere Reibung zweifellos das Resultat von wenigstens zwei verschiedenen Ursachen ist. Wenn eine Flüssigkeit fliesst, so wird während des wirklichen Zusammenstosses oder der Berührung der Moleküle eine richtige, reibungsähnliche Kraft erzeugt werden, die sich der Bewegung widersetzt. Aber ausser dieser Ursache werden, nach dem wirklichen Zusammenstoss, Molekularanziehungen solchen Kräften, welche ein Molekül an einem andern zu verschieben bestrebt sind, Widerstand entgegensetzen."

Unsere Untersuchung der innern Reibung hat uns zu den gleichen Schlussfolgerungen geführt, wie Thorpe und Rodger, dass nämlich die Viskositätserscheinungen grossenteils eine Funktion der reibenden Oberflächen der Ionen, Moleküle und Molekularaggregate in einer gegebenen Lösung sind. Wenn nun auf irgend einem Wege die gesamte reibende Oberfläche vermindert würde, so würde auch die innere Reibung der Lösung vermindert. Wir nehmen an, dass wir in ein Lösungsmittel mit Molekülen von verhältnismässig kleinem Molekularvolumen ein Salz bringen, das Partikelchen von verhältnismässig hohem Atom- oder Ionenvolumen liefert. Die grössern Teilchen des aufgelösten Stoffes würden unter den kleinern Molekülen des Lösungsmittels verteilt sein, und diese kleinern Moleküle würden, anstatt miteinander so häufig in Berührung zu geraten, mit den grössern Salzteilchen zusammentreffen, und auf diese Weise würde die gesamte Reibungsfläche und infolgedessen auch die Viskosität der Lösung vermindert werden. Mit andern Worten, die Wirkung des Auflösens von Salzen mit Ionen von hohem Atomvolumen in reinem Wasser würde ähnlich sein, als ob einige Wassermoleküle sich zu grössern Aggregaten verbunden und auf diese Weise eine Verkleinerung der gesamten Reibungsfläche hervorgerufen hätten. Da die

[1]) Loc. cit

meisten Salze keinen solchen Einfluss auf Wasser ausüben, müssen wir annehmen, dass ihre Atomvolumina zu klein sind, und dass nur die Salze der Metalle mit sehr grossem Atomvolumen eine Verkleinerung der innern Reibung des Wassers bewirken können. Die vorgeschlagene Erklärung für die Erscheinung der negativen innern Reibung kann dann leicht durch einen Blick auf die Kurven der Atomvolumina der Elemente geprüft werden. Wenn man dies tut, so findet man, dass Cäsium, Rubidium und Kalium an den äussersten Maxima der Atomvolumenkurve stehen, und dass keines der übrigen Elemente ein auch nur annähernd so grosses Atomvolumen besitzt, wie die genannten drei Elemente. Überdies sollte, wenn unsere Hypothese richtig ist, dasjenige Ion, welches das grösste Atomvolumen besitzt, die grösste Erniedrigung der innern Reibung des Wassers hervorrufen, und das Ion mit dem nächstkleinern Atomvolumen sollte eine kleinere Wirkung hervorbringen. Auch hier wieder finden wir, dass unsere Theorie mit den Tatsachen, soweit sie bekannt sind, in vollkommenem Einklang stehen. Nach den Angaben von Wagner[1]) erniedrigt Cäsiumchlorid in normaler Lösung den Wert von η[2]) von 1·0000 auf 0·9775, Rubidiumchlorid unter den gleichen Bedingungen von 1 auf 0·9846 und Kaliumchlorid von 1·000 auf 0·9872. Die Atomvolumenkurve zeigt, dass Cäsium das grösste Atomvolumen besitzt (ungefähr 74), dann kommt Rubidium (ungefähr 57), und das kleinste Atomvolumen unter dieser Gruppe von Metallen, die die negative innere Reibung im Wasser hervorbringen, hat Kalium (ungefähr 47).

Es ist beachtenswert, dass der Unterschied zwischen den Werten von η für Cäsiumchlorid und Rubidiumchlorid viel grösser ist, als der Unterschied für Rubidium- und Kaliumchlorid. Dies steht in Einklang mit den relativen Atomvolumina der drei Elemente. Der Unterschied zwischen den Atomvolumina von Cäsium und Rubidium ist viel grösser, als derjenige von Rubidium und Kalium.

Wenn wir die obige Auffassung auf andere Kationen mit grossen Atomvolumina ausdehnen, welch letztere aber viel kleiner sind, als diejenigen der Alkalimetalle, so finden wir eine befriedigende Übereinstimmung. Wir nehmen Calcium, Strontium und Baryum, welche unter allen Kationen hinsichtlich der Grösse der Atomvolumina zunächst an

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 35 (1890).

[2]) η_0 die Ausflusszeit des Wassers aus dem Reibungsapparat wird als Einheit genommen.

die Reihe gelangen, und wir vergleichen deren Chloride in bezug auf die Werte von η; wir haben für die normalen Lösungen:

	η
Calciumchlorid	1·1563
Strontiumchlorid	1·1411
Baryumchlorid	1·1228

Diese Werte sind, wie zu erwarten, alle positiv, aber ihre Reihenfolge ist gerade umgekehrt, wie diejenige der Atomvolumina, gerade wie man dies erwarten sollte.

Chloride von Kationen mit kleinern Atomvolumina haben η-Werte, die viel grösser sind, als die obigen. Das wird aus der folgenden Tabelle ersichtlich, wo sich alle η-Werte auf normale Lösungen beziehen. In derselben Tabelle sind auch die angenäherten Atomvolumina der Kationen angeführt.

	Atomvol.	η
Magnesiumchlorid	14	1·2015
Kuprichlorid	8	1·2050
Manganochlorid	7	1·2089
Nickelchlorid	7	1·2055
Kobaltchlorid	7	1·2041

Es ist klar, dass für Atomvolumina von gleicher Grössenordnung die Werte von η von gleicher Grössenordnung sind; und im allgemeinen, je grösser das Atomvolumen, um so kleiner der Wert von η, gerade, wie wir es nach unserer Hypothese vorhersehen würden.

Die niedrigen η-Werte von Kadmium und Quecksilber beruhen auf dem Umstand, dass die Salze dieser Metalle nur wenig dissociiert sind.

Thallium scheint auf den ersten Blick eine Ausnahme darzustellen, aber es ist zu bedenken, dass es das Thallosalz ist, welches die negative innere Reibung hervorruft. Die Atomvolumenkurve bezieht sich auf Thallium in der Thallistufe, und deshalb kann Thallium vorderhand nicht als Prüfstein unserer Hypothese dienen.

Resultate.

1. Wir haben die Leitfähigkeiten von Lösungen von Kupferchlorid in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol und in binären Gemischen dieser Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Wir haben überdies die Leitfähigkeiten von Rhodankalium in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und in binären Gemischen dieser Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen gemessen.

2. Des weitern haben wir die Fluiditäten der genannten Lösungsmittel und der Gemische derselben miteinander gemessen, desgleichen die Fluiditäten von Lösungen von Rhodankalium in diesen Lösungsmitteln.

3. Ein Leitfähigkeitsminimum wurde in einigen der Gemische der Lösungsmittel beobachtet. Die Hypothese von Jones und Lindsay, die durch die Arbeiten von Jones und Murray bestätigt worden ist, ist diskutiert worden.

4. Es ist gezeigt worden, dass in fast allen Fällen, in denen keine wirklichen Minima auftreten, doch ein ausgesprochenes Sinken der Leitfähigkeitskurven unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte eintritt, und dass dieses Sinken am ausgesprochensten ist in den 25- und 50%igen Gemischen, in welchen die wirklichen Minima gewöhnlich anzutreffen sind. Es ist auch gezeigt worden, dass diese Fälle des Sinkens unter die nach der Mischungsregel berechneten Werte, Fälle von virtuellen Minima darstellen, und wir haben die Hypothese von Jones und Lindsay auf solche Fälle ausgedehnt und haben gezeigt, dass die Hypothese, wenn sie auf das Problem der Leitfähigkeit in gemischten Lösungsmitteln angewendet wird, vollkommen allgemein gültig ist.

5. Es ist ein Minimum in den Fluiditätskurven der obigen Lösungsmittel beobachtet worden, und die Ursache dieses Minimums ist folgendermassen erklärt worden: Es ist gezeigt worden, dass Viskosität und Fluidität grossenteils Reibungserscheinungen sind, und dass, da zwei associierte Flüssigkeiten beim Vermischen gegenseitig ihre Association vermindern, sie auf diese Weise die Anzahl der vorhandenen Moleküle und infolgedessen auch die gesamte Reibungsfläche vermehren, wodurch eine Erhöhung der Viskosität (oder Verminderung der Fluidität) verursacht wird. Weiterhin ist gezeigt worden, dass der Punkt maximaler Viskosität derjenige Punkt ist, wo die stärkste Einwirkung der Lösungsmittel aufeinander stattfindet, und dass dies infolgedessen der Punkt ist, in welchem die grösste Zahl einfacher Moleküle vorhanden ist. Es ist gezeigt worden, dass dies ein weiterer Beweis für die von Jones und Lindsay aufgestellte Hypothese zur Erklärung der Leitfähigkeitsminima darstellt.

6. Es ist ein Leitfähigkeitsminimum beobachtet worden, ähnlich dem von Jones und Bingham beobachteten, und in den gleichen Lösungsmitteln wie von ihnen. Die von ihnen gegebene Erklärung dieser Maxima ist diskutiert worden, und es ist gezeigt worden, dass dieselbe die Tatsachen nur zum Teil erklärt. Wir haben die folgende erweiterte Erklärung gegeben. Wir haben gesehen, dass in diesen Maximalpunkten der Leitfähigkeit auch die Fluiditäten der Lösungs-

mittelgemische ihr Maximum erreichen. Wir haben gezeigt, dass dieses Fluiditätsmaximum in erster Linie auf eine Erhöhung der Molekelgrösse der Lösungsmittel zurückzuführen ist. Wir haben weiterhin gezeigt, dass diese Vergrösserung der Molekulardurchmesser nicht von einer erhöhten Association eines der reinen Lösungsmittel herrühren kann, sondern auf einer gegenseitigen Molekularaggregation der Lösungsmittel beruhen muss. Die Bedingungen für eine solche Molekularaggregation sind wahrscheinlich in den besondern Gemischen, in denen die Fluiditätsmaxima auftreten, am günstigsten. Da die Fluidität des Lösungsmittels erhöht ist, ist die Geschwindigkeit der Ionen erhöht, und folglich schliessen wir, dass die Leitfähigkeitsmaxima von zwei Faktoren abhängen — der Veränderung der Grösse der Ionendurchmesser und die Veränderung der Fluidität des Lösungsmittels.

7. Wir haben gezeigt, dass die dissociierende Wirkung eines gegebenen Lösungsmittels auf Elektrolyte nicht ausschliesslich von den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängt, sondern auch von der Natur des gelösten Salzes. Dass dies richtig ist, folgt aus der Tatsache, dass, obgleich ternäre Elektrolyte, wenn sie in Wasser gelöst werden, im allgemeinen ein höheres molekulares Leitvermögen besitzen, als binäre Elektrolyte, die Verhältnisse, wenn die Elektrolyte in Methylalkohol, Äthylalkohol oder Aceton gelöst sind, genau umgekehrt liegen. Dann zeigen die binären Elektrolyte eine höhere molekulare Leitfähigkeit. Dies beruht wahrscheinlich darauf, dass ternäre Elektrolyte in manchen Lösungsmitteln in ihre einfachsten Ionen aufgespalten werden, während sie in andern Lösungsmitteln nur zwei Ionen liefern. Die binären Elektrolyte dagegen sind in allen Lösungsmitteln in gleicher Weise dissociiert.

8. Wir haben beobachtet, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in den 25%igen Gemischen der organischen Lösungsmittel mit Wasser ein Maximum haben. Das beruht wahrscheinlich darauf, dass in diesen besondern Gemischen komplexere Solvate zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel gebildet werden, als in allen andern Gemischen der gleichen Lösungsmittel. Dies sind die Gemische, in denen die einfachsten Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind und infolgedessen die günstigsten Bedingungen für die Bildung von Solvaten.

9. Wir haben in Acetonlösungen eine viel höhere molekulare Leitfähigkeit von Rhodankalium beobachtet, als in wässerigen Lösungen. Wir haben gezeigt, dass dies von zwei Ursachen herrühren kann: 1. Ein höherer Dissociationsgrad in Aceton als in Wasser. Diese Ansicht ist unhaltbar, wegen der geringen Association und Dielektrizitäts-

konstante des Acetons im Vergleich zu diesen Grössen für Wasser. 2. Eine viel höhere Geschwindigkeit der Ionen in Aceton als in Wasser. Diese Auffassung ist als richtig erwiesen worden, da die Fluidität von Aceton viel grösser ist, als diejenige von Wasser, und besonders, da die in Wasser gebildeten Solvate viel komplexer sind, als diejenigen in Aceton, wie dies durch die grosse Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit gezeigt wird. Diese sind in wässeriger Lösung ungefähr zehnmal so gross, wie in Acetonlösungen.

10. Ein negativer Reibungskoeffizient ist für Rhodankalium in wässeriger Lösung gefunden worden, und wir haben hierfür die folgende Erklärung gegeben, nachdem wir auf die Tatsache aufmerksam gemacht haben, dass alle bisher gegebenen Erklärungen unzureichend sind.

Aus den von Wagner angegebenen experimentellen Zahlen entnehmen wir, dass Cäsium, Rubidium und Kalium praktisch die einzigen Ionen sind, die in wässeriger Lösung negative innere Reibung verursachen. Wir haben weiterhin darauf hingewiesen, dass nicht alle Kaliumsalze negative innere Reibung verursachen, und dass dies von der Tatsache herrührt, dass die Viskosität eine additive Funktion beider in Frage kommenden Ionen ist, und dass in einigen Fällen die Wirkung des Anions, welches eine positive innere Reibung hervorzubringen sucht, ausreicht, um die Wirkung des Kaliumions, welches in wässeriger Lösung eine negative innere Reibung hervorzurufen sucht, zu überwinden. Wir haben auf die Tatsache hingewiesen, dass die gesamte Reibungsfläche in einer Flüssigkeit vermindert werden würde, wenn in diese Flüssigkeit ein Stoff gebracht würde, der Ionen liefert, deren Atomvolumina viel grösser sind, als die Molekularvolumina der Flüssigkeitsmoleküle selbst; und wir finden, dass dies wahrscheinlich der Fall ist, wenn Cäsium-, Rubidium- und Kaliumsalze in Wasser gelöst werden.

Wir haben die Richtigkeit unserer Ansicht durch Vergleich mit der von Lothar Meyer gezeichneten Atomvolumenkurve der Elemente geprüft, die bekanntlich zeigt, dass Kalium, Rubidium und Cäsium unter allen Elementen bei weitem die grössten Atomvolumina besitzen. Wir haben unsere Hypothese noch weiter geprüft, indem wir gezeigt haben, dass die Beträge der negativen Viskosität, die durch die Chloride dieser drei Elemente hervorgerufen wird, die gleiche Reihenfolge einnehmen, wie ihre relativen Atomvolumina.

Physical Chemical Laboratory, Johns Hopkins University
Juni 1907.

Physikalisch-chemische Studien an den „explosiven Platinmetallen".

Von

Ernst Cohen und Th. Strengers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

Heidelberg, 24. Mai 1869.

Mein teuerster Roscoe!

„Das Schreiben mit meinen noch nicht ganz geheilten Händen wird mir immer noch schwer, aber ich mag nicht noch länger mit der Antwort auf Ihren freundlich teilnehmenden Brief zögern, um Sie ganz über mich zu beruhigen. Die Ursache der Explosion ist mir bis jetzt noch unverständlich. Ich hatte ungefähr ein Pfund Rhodium und Iridium mit *Zn* und *ZnCl*, wie ich es beschrieben habe, dargestellt und bei 100⁰ im Wasserbade getrocknet; bei der leisen Berührung des halberkalteten pulverigen Metalls mit dem Finger verpuffte die ganze Masse unter heftiger Feuererscheinung wie eingestampftes Schiesspulver, was mir um so rätselhafter ist, als ich dasselbe Pulver von andern Platinrückständen in gleichen Quantitäten ganz gefahrlos in einer Reibschale öfters heftig gerieben habe, und die früher geprüften Präparate dieser Art im luftleeren Raume geglüht, gar kein Gas, namentlich kein Wasserstoffgas, ausgeben. Meine linke Hand, mit deren Zeigefinger ich die Masse berührte, hat mir die Augen gerettet, da Gesicht und Augen nur mehr oberflächlich durch den Feuerstrahl, welcher durch die Finger hindurch gelangte, verbrannt wurden.

Jetzt sind meine Augen bis auf die abgesengten Augenbrauen und Wimpern wieder ganz wie früher, und ebenso wird die ganze Verbrennung keine Narben hinterlassen . . . . ."

Bis soweit Bunsen in einem Briefe an Roscoe, den letzterer in seiner Biographie[1]) des Altmeisters der anorganischen Chemie zum Ab-

[1]) Bunsen, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig 1904. **1**, XLII. Vgl. auch Roscoe, The life and experiences of Sir Henry Enfield Roscoe, London 1906, S. 82.

druck bringt. Bis heute ist die Ursache dieser Explosion noch nicht aufgeklärt. Eine Andeutung des Weges, auf welchem eine Erklärung zu suchen wäre, gibt Bunsen selbst in einer spätern Abhandlung[1]: man stände hier „einem eigentümlichen allotropen Zustande" der Platinmetalle gegenüber, „der durch Erhitzen wieder aufgehoben würde". Eine eingehende Untersuchung der oben angedeuteten Erscheinungen hielten wir für wünschenswert, da unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Allotropie ohnehin ziemlich fragmentarischer Natur sind.

Wir haben uns deshalb zur Aufgabe gestellt zu untersuchen:

a. Ob es sich beim Rhodium und den andern Platinmetallen, die nach dem von Bunsen beschriebenen Verfahren gewonnen sind, um eine Allotropie der betreffenden Metalle handelt.

b. Sollte diese Frage bejahend zu beantworten sein, so wären die Bildungs- und Existenzbedingungen dieser allotropen Modifikationen zu erforschen.

c. Sollte die Untersuchung obige Frage verneinend beantworten, so hätten wir zu ermitteln, ob sich die beobachteten Erscheinungen in anderer Weise einheitlich erklären liessen.

Zur Geschichte der „explosiven Platinmetalle"[2].

1. Werden Platinerze mit metallischem Zink zusammengeschmolzen, und löst man den Zinkregulus, der die Platinmetalle aufgelöst hat, in einer Säure, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, das nach dem Trocknen in vielen Fällen beim Erhitzen explodiert.

Der erste, der diese Tatsache feststellte, war Collet-Descostils[3]) Er bemerkt darüber folgendes[4]: „Ich schmelze sie (d. h. das rohe Platin) erst mit Zink zusammen; auf einen Teil Platina habe ich vier Teile Zink genommen, glaube aber, dass man weit weniger nehmen kann.... Die Legierung, welche man erhält, ist gräulichweiss, etwas körnig auf dem Bruch und sehr leicht zu pulvern. Man stösst sie zu einem feinen Pulver und giesst Schwefelsäure mit zwei- bis dreimal ihrem Gewichte

[1] Lieb. Ann. **146**, 265 (1868).

[2] Eine ausführliche Literaturübersicht über die „explosiven Platinmetalle", bzw. über Platinlegierungen bietet Th. Strengers, De explosieve Platinametalen, Dissertation, Utrecht 1907.

[3] Mém. de la Soc. d'Arcueil. I, 370. — Gilberts Ann. d. Physik **27**, 233 (1807).

[4] Da die Beschreibung der Einzelheiten der beobachteten Erscheinungen bei vielen der älteren Autoren sehr eigentümlich, und für unsere spätern Auseinandersetzungen wichtig ist, geben wir, wo es uns nötig erscheint, die Beschreibung der Erscheinungen in den eigenen Worten der betreffenden Autoren.

an Wasser verdünnt hinzu. Lässt die Wirkung der Säure nach, so kommt man durch Wärme zu Hilfe; und wenn sie ganz aufhört, so giesst man die Flüssigkeit ab und bringt aufs neue Schwefelsäure auf den Rückstand. So fährt man fort, bis die Säure ohne alle Wirkung bleibt. .... wenn die Schwefelsäure allein nicht mehr wirkt, so setzt man ein wenig Salpetersäure hinzu, und man kann dann konzentrierte Schwefelsäure gebrauchen .... Wenn die Säure nichts mehr aufzulösen vermag, so giesst man sie ab und wäscht den Rückstand. Dieser Rückstand lässt sich sehr leicht in Salpeter-Salzsäure auflösen .... Der Rückstand brennt leicht bei sehr geringer Hitze; hat man weniger Zink genommen, so detoniert er sogar wie Schiesspulver. Die Salzsäure entzieht ihm diese Eigenschaft.

Das beste Verhältnis für das Königswasser schien mir ein Teil Salpetersäure auf drei Teile Salzsäure zu sein.

Es ist sehr vorteilhaft, diese Mischung nicht vorher zu machen, sondern die Salpetersäure auf den Rückstand zu giessen und dann erst die Salzsäure allmählich zuzusetzen," usw.

2. Döbereiner[1]) schmilzt das Rohplatin mit seinem doppelten Gewicht an Zink und behandelt es ferner ungefähr wie Descostils. „Dieses zusammengesetzte metallische Pulver besitzt ebenfalls, d. h. wie das aus seiner Legierung mit Kalium oder Eisen geschiedene Platin, die von mir erforschten und oft beschriebenen Eigenschaften desjenigen Präparats, welches von Liebig Platinschwarz und von mir Platinmohr genannt wird. Es absorbiert und verdichtet nämlich, wie dieser, das Sauerstoffgas und wirkt so oxydierend, dass .... es auch das in ihm enthaltende Osmium zu Osmiumsäure oxydiert, welche dann ...... durch Behandlung des Pulvers mit einer alkalischen Flüssigkeit aufgelöst werden kann. Im letzten Falle wird die oxydierende Kraft des Metallpulvers noch mehr erhöht, und man erhält dann ein Präparat, welches .... beim Erhitzen auf dem Platinblech blitzend verpufft..... Salzsäure zerstört seine Eigenschaft, Sauerstoffgas zu absorbieren, so dass es ganz aufhört, in der Hitze zu verpuffen ....; aber durch Behandlung mit einem in Wasser aufgelösten fixen Alkali wird seine vorige Kraft wieder ganz hergestellt."

3. Obwohl die Extraktion mittels Zink auch später noch wohl angewandt zu sein scheint, findet man sie zuerst wieder bei Bunsen[2]).

„Das aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerierte Metallgemenge bildet ein feines, staubiges, schwarzes

[1]) Pogg. Ann. **37**, 548 (1836).

[2]) Lieb. Ann. **146**, 275 (1868).

Pulver... Dasselbe besitzt die Eigenschaft, bei mässigem Erhitzen mit Feuererscheinung zu explodieren. Das geglühte erkaltete Pulver, mit noch nicht explodiertem, kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich eine Verpuffung des letztern. Lässt man die Explosion durch Erhitzen in einer hermetisch verschlossenen, luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre vor sich gehen, so entwickelt sich weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Wasserdampf. Da dies nach der Art der Darstellung die einzigen Körper sind, welche absorbiert oder in Verbindung vorhanden sein könnten, so muss man annehmen, dass sämtliche oder einzelne der aus dem Zink abgeschiedenen Metalle in einem eigentümlichen allotropen Zustande sich befinden, der durch Erhitzen oder bei Berührung mit den nicht allotropen Metallen unter Feuererscheinung wieder aufgehoben wird.

Das schwarze Metallpulver, welches diese explosiven Eigenschaften zeigt, besteht im wesentlichen aus Rhodium und Iridium, enthält aber noch mehr oder weniger erhebliche Mengen der ursprünglich vorhandenen Platinmetalle sowie Spuren von Blei, Kupfer, Eisen und Zink.“

4. Deville und Debray sowie Debray allein haben die explosiven Rückstände untersucht, wobei sie von den reinen Platinmetallen ausgingen. Letzterer[1]) fand, dass

„Le résidu laissé par le zinc chargé de platine est un alliage ordinaire de platine et de zinc; mais ceux qui proviennent du zinc chargé de rhodium, d'iridium et de ruthénium doivent être envisagés comme de modifications isomériques des véritables alliages, susceptibles de se transformer par une simple élévation de température en alliage ordinaire avec un dégagement considérable de chaleur et de lumière; c'est-à-dire que, si nous prenons le résidu noirâtre donné par le zinc rhodifère dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, nous trouvons qu'il retient toujours environ 20 pour 100 de zinc pour 80 de rhodium et que chauffé dans le vide, il déflagre avec vivacité vers 400° sans dégagement appréciable de gaz. Le produit de la déflagration a pris alors l'aspect métallique, qu'il ne possédait pas primitivement, et il est en outre devenu à peu près insoluble dans l'eau régale où le résidu non déflagré se dissout avec une extrême facilité. Les mêmes phénomènes se reproduisent avec les résidus que donne le zinc contenant un peu d'iridium et de ruthénium.

Il y a donc, pour plusieurs métaux de la famille du platine, et en particulier pour le rhodium, des alliages avec le zinc qui peuvent

---

[1]) Compt. rend. **90**, 198 (1880).

exister à deux états isomériques, sous lesquels ils présentent des réactions chimiques bien différentes. Comme cela a lieu dans tous les cas analogues d'isomérie, c'est la modification renfermant la plus grande quantité de chaleur latente qui est la plus altérable."

Ferner lenkt er noch die Aufmerksamkeit auf die Wirkung der Salpetersäure auf die explosiven Rückstände:

„Cet acide les attaque difficilement, c'est-à-dire que, mis en contact du résidu de rhodium contenant 20 pour 100 de zinc, par exemple, il dissout peu de zinc et de rhodium; mais une notable proportion d'acide se fixe sur le résidu, qui devient alors plus explosif quand on le porte à la température à laquelle le changement isomérique de la matière primitive a lieu. Ces mêmes produits chargés d'acide azotique, prennent aussi naissance, comme on pouvait s'y attendre d'après ce qui précède, quand on traite le zinc chargé de rhodium et d'iridium par l'acide azotique. Dans ce cas l'explosion est accompagnée d'un dégagement de gaz contenant de l'azote et des produits oxygénés de l'azote."

In einer Abhandlung, in der die Reaktion zwischen Zink und Osmiridium besprochen wird, teilen Deville und Debray[1]) noch mit, dass Osmium sich als solches auflöst und von der (Salz)säure in Freiheit gesetzt wird.

Von den sechs Platinmetallen zeigen also das Rhodium, Iridium und Ruthen die von Descostils entdeckte Eigenschaft, während die drei andern, Platin, Palladium und Osmium sie nicht aufweisen. Der Unterschied ist nach Deville und Debray so typisch, dass man ihn als Reaktion auf die Gegenwart von 1 bis 2% Iridium (bzw. *Rh* oder *Ru*) im Platin benutzen kann.

5. Schliesslich giebt Debray[2]) eine Übersicht über die Zusammensetzung der Rückstände, die bei der Behandlung der drei Platinlegierungen mit Zink auftreten, und über den Einfluss der Konzentration und der Einwirkungsdauer der benutzten Säuren. So wurde bei Schmelzen, die 6% des Edelmetalles enthielten, folgendes gefunden[3]):

Beim Ausziehen mit kalter, verdünnter Salzsäure.

Wasser	2·5%	Wasser	2·3%
Sauerstoff	3·8 „	Sauerstoff	3·9 „
Rhodium	60·9 „	Ruthen	80·1 „
Zink	32·7 „	Zink	13·7 „

[1]) Compt. rend. **94**, 1557 (1882).

[2]) Compt. rend. **104**, 1580 (1887).

[3]) Die von Debray benutzten analytischen Methoden sind im Original nachzusehen.

Beim Ausziehen mit:

	Kalter, konzentrierter Salzsäure.	Warmer, verdünnter Salzsäure.	
Wasser	0·5%	2·5%	1·6%
Sauerstoff	2·2 „	1·8 „	2·1 „
Iridium	68·1 „	80·0 „	74·0 „
Zink	29·2 „	15·7 „	22·3 „

6. Ausser den Legierungen mit Zink studierte Debray auch die Blei- und Zinnlegierungen der Platinmetalle.

Iridium und Ruthen legieren sich nicht mit Blei, sondern lösen sich darin nur bei höherer Temperatur auf und scheiden sich beim Abkühlen wieder aus der Lösung aus. Platin legiert sich unter Feuererscheinung, und es bleibt bei nachfolgender Extraktion mittels Salpetersäure eine Lösung mit 11% Blei zurück. Das Rhodium, das sich überdies wie Platin verhält, liefert neben einer Legierung von der Zusammensetzung $PbRh_2$ ein leichtes, schwärzliches Pulver, das in Form kleiner Nadeln erscheint. Je nachdem der Regulus einen grössern Bleigehalt hat, findet man eine grössere Menge dieses Pulvers, so dass sich bei einem Gehalt von 15 oder weniger Prozenten Rhodium die Verbindung $PbRh_2$ nicht mehr bildet.

„Au microscope, ces aiguilles ne présentent aucune face plane, mais bien des surfaces rugueuses, corrodées par l'acide au milieu duquel elles se sont déposées. Si l'on élève progressivement la température de cette matière, elle perd d'abord un peu d'eau; puis, vers 400°, elle éprouve une véritable déflagration, avec production de chaleur et de lumière. Cette déflagration est accompagnée d'un dégagement de gaz azote et oxydes d'azote; elle laisse un résidu fixe formé de rhodium et de plomb incomplètement oxydés. La matière noire contient donc du plomb, du rhodium, de l'azote et de l'oxygène, avec un peu d'eau, qu'elle perd vers 200° et reprend à l'air à la température ordinaire."

Die Zusammensetzung ist eine veränderliche und hängt nicht allein mit der Zusammensetzung des Regulus zusammen, sondern auch mit der Konzentration und Einwirkungsdauer der Säure. So findet man:

63 bis 66% Rh,
15 bis 20% Pb,
15 bis 17% N_2,

somit 2 bis 3% Feuchtigkeit und Sauerstoff. Stickstoff und Sauerstoff sind ungefähr in demselben Verhältnis vorhanden wie in der Salpetersäure.

Debray diskutiert dann die Möglichkeit, dass es sich hier handle um einen Stoff, der den organischen Nitroverbindungen analog zusammen-

gesetzt ist; er lässt diese Annahme indes fallen auf Grund der Tatsache, dass auch die Zink-Rhodiumlegierungen, wenn man sie mit Salzsäure extrahiert, derartige explosive Rückstände liefern.

„On peut dire de celui-ci (dem Rückstand des Blei-Rhodiums) qu'il est essentiellement formé par un alliage explosif de rhodium et de plomb, qui, à raison sans doute de sa grande porosité, a absorbé une notable quantité d'acide azotique, par un de ces phénomènes d'affinité capillaire dont notre illustre confrère M. Chevreul a montré l'extrême fréquence en Chimie."

Was die Legierungen mit Zinn betrifft, so hat Debray darüber folgendes in Erfahrung gebracht[1]: Osmium bildet keine Legierung, sondern kristallisiert als Metall aus der Schmelze. Die Kristalle lassen sich gewinnen durch Auflösen des Zinns in Salzsäure.

Platin, Iridium, Rhodium und Ruthen liefern scharf definierte Legierungen (bzw. Verbindungen), die sich herstellen lassen, indem man auf eine Legierung von nicht zu hohem Gehalt an Edelmetall verdünnte Säure einwirken lässt. Werden letztere (oder diejenigen, aus welchen sie hergestellt wurden) während längerer Zeit der Einwirkung der Säure ausgesetzt, oder verwendet man letztere warm oder unverdünnt, so setzen sie sich um „en écailles noirâtres ayant l'aspect du graphite. Il semblerait que ces résidus graphitoïdes ne doivent contenir que le métal précieux, seul ou allié avec une proportion d'étain assez faible pour donner un alliage capable de résister à l'action de l'acide. On constate cependant dans tous la présence d'une notable proportion d'oxygène et d'eau[2]).

Ils contiennent aussi de l'étain, mais en proportion d'autant moindre que l'action de l'acide a été prolongée davantage.

Ces résidus se comportent comme le noir de platine, c'est-à-dire qu'ils s'échauffent plus ou moins dans l'hydrogène et peuvent déterminer l'explosion des mélanges détonnants. Le dégagement de chaleur qui se produit au contact de l'hydrogène n'est pas dû seulement à la condensation du gaz dans leurs pores, mais aussi à leur réduction et à la production d'eau qui en est la conséquence. Il est très probable que beaucoup de matières, désignées sous le nom de noir de platine, agissent surtout de cette façon. Chauffés dans le vide, ces résidus perdent leur eau, puis déflagrent avec plus ou moins de vivacité, sans dégager d'oxygène, en devenant parfois incandescents.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1470 u. 1577 (1887).

[2]) Siehe auch Schützenberger, Compt. rend. **98**, 985 (1884).

Enfin ils sont plus facilement altérables que le métal précieux qui y est contenu.

Ainsi, les résidus, contenant du rhodium, du ruthénium et de l'iridium, sont attaquables par l'eau régale, mais cette action n'est jamais complète.“

Auch Kupfer bildet gewisse explosive Legierungen. Rhodiumkupfer geht in Königswasser vollständig in Lösung. Die andern Platinmetalle lösen sich gleichfalls merkbar in Kupfer auf, hinterlassen aber bei der Behandlung mit Salpetersäure einen schwarzen, explosiven Rückstand, der ausser dem Platinmetall auch Kupfer, Stickstoff und Sauerstoff enthält. Bei den Legierungen des Kupfers mit Iridium oder Ruthen ist diesem explosiven Rückstand noch reines Metall in Form eines kristallinischen Pulvers beigemischt.

Debray weist ferner darauf hin, dass möglicherweise bei den Legierungen des Stahls mit den Platinmetallen, die von Faraday und Stodart[1]) untersucht wurden, derartige Erscheinungen vorliegen.

7. In seiner letzten Abhandlung gibt Debray[2]) eine Übersicht über das Verhalten der verschiedenen Legierungen und eine Art Erklärung ihrer Bildung. Er unterscheidet drei Fälle, nämlich die, in denen durch Extraktion mit einer Säure das reine Platinmetall zurückbleibt, oder eine scharf definierte Legierung oder auch Rückstände, die Wasser und Sauerstoff (bzw. Stickstoff, wenn man Salpetersäure verwendet hat) enthalten.

Über diesen letztern Fall sagt er: „Mais s'il y a eu combinaison du métal précieux et du métal commun, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, comme cela a lieu pour le rhodium et le plomb, par exemple, il se forme, sous l'influence des courants particulaires au sein du liquide acide, une matière complexe tenant de l'oxygène, de l'azote et de l'eau.

La seule différence avec les alliages de l'étain, c'est que l'attaque du plomb chargé de rhodium par l'acide étendu ne donne pas d'alliage défini des deux métaux, mais un résidu oxygéné et azoté. L'existence d'un alliage n'en est pas moins certaine, puisque le résidu contient du plomb; seulement l'acide l'attaque en même temps que l'excès de plomb.

L'action qui fournit le résidu azoté et oxygéné du rhodium peut être comparée, dans une certaine mesure, à celle qui se produit quand on fait passer un courant dans une solution d'azotate d'argent, au moyen

---

[1]) Phil. Trans. **112,** 253 (1822). — Phil. Mag. **60,** 863 (1822) und Faraday, Researches in Chemistry and Physics, London 1859, S. 77.

[2]) Compt. rend. **104,** 1667 (1887).

de deux électrodes de ce métal; le flux électrique n'a pas seulement pour effet de transporter de l'argent d'un pôle à l'autre; l'électrode soluble se recouvre de cristaux noirâtres d'une matière explosible que Wöhler considérait comme un peroxyde d'argent AgO_3, mais qui, d'après M. Berthelot, serait un produit complexe: $AgO(AzO_5, 4AgO_3) + HO$: ce corps n'a été obtenu jusqu'ici que par cette méthode.

Le rôle des courants électriques dans la production des residus oxygénés et azotés des métaux précieux me semble aussi évident que dans l'expérience de Wöhler. Il y a toutefois entre les circonstances de la production de ce corps et celles qui déterminent la formation des résidus une différence capitale.

Le produit oxydé et nitré de l'argent est le résultat d'une influence exercée dans un sens constant; le courant, sous l'influence duquel il se forme, agit toujours de la même manière sur le fil d'argent qui sert de pôle positif, tandis que l'état d'un point de la masse de l'alliage de rhodium et de plomb varie d'un moment à l'autre, ainsi que la composition du milieu ambiant.

Les courants particulaires n'y conservent pas nécessairement la même direction ni la même intensité, et, par conséquent, les influences oxydantes et réductrices peuvent s'y succéder et varier d'énergie. Aussi l'oxydation des résidus n'augmente-t-elle pas avec la durée de l'action de l'acide. Dans le cas où j'ai étudié l'effet de l'action prolongée des acides, l'oxydation, au delà d'une certaine limite, a diminué avec la durée de l'attaque."

8. Ausser Debray hat niemand diese merkwürdigen Stoffe untersucht, und wir finden nur hier und dort kurze Andeutungen darüber in der Literatur. So sagen z. B. Faraday und Stodart an der von Debray zitierten Stelle:

„When two portions of the platinum alloy, one hard and one soft, are put into the same diluted sulphuric acid and suffered to remain for a few hours, then taken out and examined, the hard piece presents a covering of a metallic black carbonaceous powder, and the surface is generally slightly fibrous; but the soft piece, on examination, is found to be covered with a thick coat of grey metallic plumbaginous matter, soft to the touch. . . . When any of these residua are boiled in diluted sulphuric or muriatic acid, protoxide of iron is dissolved, and a black powder remains unalterable by the further action of the acid; it is apparently in greater quantity from the alloys than from pure steel, and when washed, dried, and heated to 300° or 400° in the air, burns like pyrophorus with much fume: or if lighted, burns like bitumen and

with a bright flame; the residuum is protoxide of iron, and the alloying metal. Hence, during the action of the acid on the steel, a portion of hydrogen enters into combination with part of the metal and the charcoal, and forms an inflammable compound not acted upon by the acid.

Some striking effects are produced by the action of nitric acid on these powders . . . but if the powder is from an alloy the metal of which is not soluble in nitric acid, then a black residuum is left not touched by the acid; and which, when washed and carefully dried, is found, when heated, to be deflagrating; and with some of the metals, when carefully prepared, strongly explosive.

The fulminating preparation obtained from the platinum alloy, when dissolved in nitromuriatic acid, gave a solution containing much platinum and very little iron. When a little of it was wrapped in foil and heated, it exploded with much force, tearing open the foil, and evolving a faint light. When dropped on the surface of heated mercury, it exploded readily at 400° of Fahrenheit, but with difficulty at 370°. When its temperature was raised slowly, it did not explode, but was decomposed quietly. When detonated in the bottom of a hot glass tube, much water and fume were given off, and the residuum collected was metallic platinum with a very little iron and charcoal. We are uncertain how far this preparation resembles the fulminating platinum of Mr. Edmund Davy."

Dieses „fulminating platinum"[1]) wird aber in ganz anderer Weise gewonnen, und zwar bei der Einwirkung von Alkohol auf Platinsulfat. Es liegt für uns kein Grund vor, derartige explosive Stoffe, die in der ältern Literatur mehrfach mit dem Namen „Metalle" belegt werden[2]), hier in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, da hier meistens Verbindungen vorliegen.

9. Ein explosives Material, das gleichfalls aus Eisen-Platin dargestellt war, hat Döbereiner beschrieben[3]). Er fällt eine gemischte Lösung von Platinchlorid und Eisenchlorid mit Ammoniakflüssigkeit, trocknet und glüht im Wasserstoffstrom. Das reduzierte Metall brachte er in Salzsäure. Nachdem sich das Eisen gelöst hat, erhält man einen schwarzen, nicht metallischen Rückstand, der beim Erhitzen Feuer fängt und schnell verpufft. Eine derartige Erscheinung tritt ein mit dem Rückstande, den man erhält, wenn eine Kalium-Platinlegierung mit Wasser behandelt wird.

---

[1]) Phil. Trans. **107,** 136 (1817); **110,** 108 (1820).

[2]) Vgl. z. B. Zeise, Pogg. Ann. **21,** 497 und 542 (1831); **40,** 234 (1837).

[3]) Pogg. Ann. **36,** 308 (1835).

10. Schliesslich möchten wir noch auf eine Fussnote hinweisen in Jörgensens[1]) Abhandlung über die Rhodium-Ammoniumverbindungen, wo er auch das Verhalten der Zink-Rhodiumlegierung bespricht.

Vorstudien und Methoden.

A. Wahl und Darstellung des Materials.

11. Im obigen haben wir gesehen, dass es eine Anzahl von Legierungen der Platinmetalle gibt, die explosive Eigenschaften besitzen, und dass diese Legierungen sich aus der Schmelze der betreffenden Metalle mittels verschiedener Säuren gewinnen lassen. In erster Linie handelte es sich darum, unter den verschiedenen möglichen Kombinationen eine geeignete Wahl zu treffen. Wir fassten schliesslich eine solche ins Auge, bei der die Explosion am wenigsten von Nebenerscheinungen kompliziert wird, und die die Haupterscheinung am intensivsten zeigt.

Die Verwendung der Salpetersäure bei der Gewinnung einer solchen Kombination war von vornherein ausgeschlossen, da, falls man diese Säure verwendet, bis etwa 17 % Stickstoffverbindungen in dem explosiven Material festgelegt werden können. Diese entweichen bei der Explosion und komplizieren dieselbe in unerwünschter Weise.

Da wir also zur Extraktion der Schmelze auf die Verwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure angewiesen waren, kamen von den unedlen Metallen nur Zinn oder Zink in Betracht. Während aber das Zinn sich nur sehr langsam in diesen Säuren auflöst, ist die Geschwindigkeit beim Zink eine sehr grosse. Wir wählten also Zink und extrahierten mit Salzsäure, da Zinkchlorid, ceteris paribus viel löslicher ist als Zinksulfat.

12. Als Platinmetall nahmen wir zuerst das Rhodium in Arbeit, da bei diesem Metall die Explosionserscheinungen, um die es sich hier handelt, am stärksten ausgeprägt sind.

Nur durch die grosse Liebenswürdigkeit der Firma Heraeus in Hanau, die uns in liberalster Weise eine grössere Menge des reinen Metalls zur Verfügung stellte, war es möglich, die nachfolgend beschriebenen Versuche mit diesem kostbaren Material anzustellen. Es sei uns gestattet, der genannten Firma auch an dieser Stelle unsern besten Dank abzustatten.

Dieses Rhodium enthält nach den Untersuchungen von Mylius und Dietz[2]) als Verunreinigung höchstens 0·05 % Platin. Es stand uns in Pulverform zur Verfügung.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **27**, 436 (1883).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3189 (1898).

13. Zur Darstellung des „explosiven Rhodiums" folgten wir mit einer geringen Abänderung dem von Bunsen beschriebenen Verfahren[1]). Wir brachten kleine Stücke reinsten Zinks (die von uns verwandten Präparate pro Analysi Merck; „Kahlbaum", für forens. Zwecke Kahlbaum, lieferten alle das nämliche Produkt und wurden deshalb später abwechselnd benutzt) in einen Porzellantiegel und streuten darauf eine gewogene Menge des Rhodiumpulvers, sowie ein wenig Ammoniumchlorid. Sodann wurde das Metall mittels eines Teclubrenners (bzw. eines Vierbrenners) zum Schmelzen erhitzt; die Schmelze wurde von Zeit zu Zeit mit kleinen Mengen Ammoniumchlorid bestreut. Letzteres verdampft und wirkt auf das Zinkoxyd ein unter Wasserstoffentwicklung; das Zink schmilzt und löst sich unter Glüherscheinung in dem Rhodium auf.

Arbeitet man mit grössern Mengen des Edelmetalls, so muss man darauf achten, dass das Rhodium beim Glühen nicht zerstäubt. Man erreicht dies, indem man dafür sorgt, dass das Rhodium nicht zu nahe am Rande des Tiegels liegt und auch von Zink bedeckt ist. In dieser Weise entsteht ein schöner, glatter Regulus, der frei ist von Ansätzen und von Oxyd; nur eine Schicht von Oxychlorid bedeckt ihn schliesslich.

Verfährt man in umgekehrter Weise, schmilzt das Zink unter Salmiak und streut das Rhodium auf diese Schmelze, so löst letzteres sich nicht sofort auf. In diesem Falle schwimmt auf der Oxychloridschicht und auf dem Regulus ein schwarzes Pulver, das rhodiumhaltig ist, möglich in Form von Oxyd oder als passives Metall.

Ist der Regulus geschmolzen, und hat man ihn mittels eines Glasstabes homogen gemacht, so entfernt man die Flamme und wartet so lange, bis der Regulus fest geworden, das Zinkoxychlorid aber noch flüssig ist. Nun wird der Regulus aus dem Tiegel entfernt, unter der Wasserleitung abgespült und mit einem Tuche blank gerieben.

In manchen Fällen wurde der ganze Tiegelinhalt in kaltes Wasser ausgegossen. Das Zink-Rhodium fiel dann in Form von Körnern zu Boden, während die Flocken des Zinkoxychlorids, die im Wasser schwebend blieben, mittels eines kräftigen Wasserstrahls entfernt wurden.

Für quantitative Versuche haben wir letzteres Verfahren nicht anzuwenden gewagt, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erschien, dass zwischen den Körnern Zinkoxychlorid eingeschlossen blieb.

Den Zink-Rhodiumregulus (nachdem er mittels eines Meissels in kleinere Stücke zerteilt worden war), bzw. die Metallkörner brachten

---

[1]) Lieb. Ann. **146**, 275 (1868).

wir in Salzsäure. Nach Beendigung der äusserst stürmischen Wasserstoffentwicklung wurde das zurückgebliebene Pulver durch wiederholtes Dekantieren gereinigt. Die Flüssigkeiten wurden auf einem Buchnerschen Trichter mit gehärtetem Filter abgesaugt; schliesslich wurde auch der Rückstand auf das Filter gebracht. Bringt man das „explosive Rhodium“ mit der ganzen Flüssigkeit direkt aufs Filter, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit niemals ganz abgesaugt wird, da das Rhodium, in gleichzeitiger Berührung mit Säure und Luft in merklicher Menge in Lösung geht. Dies lässt sich an der rosenroten Farbe des Filtrats deutlich erkennen.

Das völlig ausgewaschene und trockengesaugte Pulver wurde auf dem Filter in einem Trockenschrank (mit Regulator) getrocknet. Es liess sich bequem vom Filter entfernen in Form eines feinen Pulvers von glänzend grauer bis sammetschwarzer Farbe.

14. Sollte das Pulver auf seine Explosionsfähigkeit näher untersucht werden, so verfuhren wir folgendermassen: Wir brachten eine geringe Menge des Materials in ein kleines Reagensglas von etwa 5 mm Lumen und erhitzten dieses an einer Stelle mittels einer ganz kleinen, nicht leuchtenden Flamme. Die Mündung des Reagensrohres wurde mit dem Finger verschlossen; dies hatte einerseits den Zweck, einem Verlust an Material bei der Explosion vorzubeugen, anderseits aber liess sich die Verpuffung in dieser Weise viel deutlicher beobachten.

In zweifelhaften Fällen wurde der Versuch stets mit einer grössern Menge wiederholt, so dass die Verpuffung stets konstatiert wurde, sowohl durch den Druck auf den Finger als auch durch die die Explosion begleitende Glüherscheinung oder durch das Auseinanderfliegen der Metallteilchen.

B. Vorversuche.

15. Die Literatur gibt nur spärliche, und bei reinen Materialien gar keine Anweisungen, in welcher Weise sich das am heftigsten explodierende „explosive Rhodium“ herstellen lässt. A priori lässt sich voraussetzen, dass der Grad der Explosivität mit einem der nachstehenden Faktoren zusammenhängen wird:

1. Der Konzentration des Regulus.
2. Der Erhitzungsdauer.
3. Der Art und Weise, in der die Abkühlung stattfindet.
4. Der Konzentration der Säure, mit der der Regulus extrahiert wird.
5. Der Temperatur, bei der die Extraktion stattfindet.
6. Der Temperatur, bei der das explosive Material getrocknet wird.

16. Diesen letzten Einfluss untersuchten wir zuerst. Es liess sich ja erwarten, dass ein solcher sich nachweisen liess, denn, wenn nach Debray das Erhitzen auf 400°, zwar des trocknen Materials, die Umwandlung plötzlich hervorruft, so könnte eine längere Erhitzung bei niedrigerer Temperatur eine Änderung der Explosivität zur Folge haben. Liesse sich eventuell auch nach längerer Zeit keine Änderung konstatieren, so könnten schon aus dieser Tatsache allein wichtige Schlüsse gezogen werden. Zur Feststellung dieses Punktes wurde aus einer grössern Menge 3%iger Rhodium-Zinklegierung „explosives Rhodium“ hergestellt. Wir verteilten die Masse in zwei Portionen; eine derselben wurde in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur, die andere während einer Stunde bei 100° getrocknet. Sodann wurde auch diese letztere in vacuo im Exsikkator aufgehoben, bis unser erstes Präparat trocken war. Es liess sich indes kein Unterschied in der Explosivität dieser beiden Portionen entdecken.

Dieser Versuch, der mehrmals wiederholt wurde, ergibt, dass man ohne Nachteil das explosive Material bei 100° trocknen kann.

Um näher festzustellen, ob gar keine Umwandlung stattfindet, oder ob es sich um eine langsam verlaufende Umsetzung handelte, wurde der Versuch bei mehrern Temperaturen ausgeführt.

1. Bei der Siedetemperatur des Schwefels (etwa 445°),
2. „ „ „ „ Quecksilbers (etwa 357°),
3. „ „ „ „ Naphtalins (etwa 218°),
4. „ „ „ „ Wassers (etwa 100°).

Zu diesem Zwecke brachten wir das „explosive Rhodium“ in ein Glasrohr, das von einer zweiten Röhre umgeben war, in der eines der obengenannten Stoffe zum Sieden erhitzt wurde. Durch Anwendung eines Rückflusskühlers konnten wir die betreffenden Temperaturen während längerer Zeit konstant halten. Das „explosive Rhodium“, das sich in dem Schwefel-, bzw. Quecksilberdampfbade befand, verpuffte in dem Moment, wo die betreffenden Dämpfe das Rhodiumrohr zu umspülen anfingen.

Das „explosive Rhodium“, das sich in dem Naphtalinbade befand, verhielt sich verschieden, je nach der Art und Weise, in der wir die Erhitzung leiteten. Brachten wir das Pulver erst in das Rohr, und erhitzten wir sodann das Naphtalin zum Sieden, so trat keine Explosion ein, wurde aber das Pulver in das zuvor erhitzte Rohr gegeben, so fand die Verpuffung sofort statt. Der Versuch, in dem keine Explosion stattgefunden hatte, sowie der, wo das „explosive Rhodium“ auf 100°

gehalten wurde, wurde nun während längerer Zeit fortgesetzt. Es stellte sich heraus, dass bei 218° nach drei Tagen, bei 100° nach zehn Tagen die Explosivität verloren gegangen war. Dieser Versuch wurde nochmals wiederholt, stets aber mit demselben Ergebnis. Nur war die Zeit, innerhalb welcher die Explosivität verloren ging, eine sehr wechselnde; bei verschiedenen Portionen eines selben Präparates bei 218° 3—8 Tage, bei 100° 9—24 Tage.

Aus diesen Versuchen haben wir geschlossen, dass:

1. Das Trocknen des „explosiven Rhodiums" bei möglichst niedriger Temperatur stattfinden soll, und dass eine Temperatur von 100° während einiger Stunden ohne merkliche Änderung ertragen wird.

2. Dass bei allen Temperaturen zwischen 100 und 445° das „explosive Rhodium" sich im metastabilen Zustande befindet, wenn man nicht die Annahme machen will, dass ein eventuell möglicher stabiler Zustand, z. B. bei 400° sich nicht erreichen lässt, weil schon lange, ehe dieser erreicht wird, z. B. bei 300°, die Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen Modifikation eine sehr grosse wäre.

17. Wir haben ferner den Einfluss der übrigen auf S. 710 genannten Faktoren untersucht. Da das Ergebnis ein negatives war, können wir uns kurz fassen:

Reguli, die 0·5 bis 5% Rhodium enthielten,
direkt nach dem Zusammenschmelzen, bzw. nach achtstündiger Erhitzung,
in Wasser ausgegossen, oder im Hempelschen Ofen langsam gekühlt,
extrahiert mit konzentrierter Salzsäure oder mit verdünnter Salzsäure (1 : 5),
es sei bei der Siedetemperatur oder bei 15°,
zeigten keine systematischen Unterschiede.

Wohl explodierten die verschiedenen Präparate nicht gleich stark, aber es bestand keine Beziehung zwischen dem Grad der Explosivität und den obengenannten Faktoren. Sehr schlagend liess sich dies folgendermassen nachweisen: Ein grösseres Stück der Zink-Rhodiumlegierung wird in mehrere Teile verteilt. Von jedem dieser Teile werden die Hälften möglichst gleichartig behandelt. Dennoch weisen die so erhaltenen Präparate untereinander gleich grosse Unterschiede in ihrer Explosivität auf, wie zwei völlig verschieden behandelte Mengen.

18. Es lag noch immer die Möglichkeit vor, dass das Zink, das nach den Debrayschen Versuchen bis zu 20% in dem „explosiven Rhodium" vorhanden ist, die Erscheinung komplizierte. Wir versuchten

also, dem „explosiven Rhodium" das Zink zu entziehen, ohne dabei das Rhodium anzugreifen. Dies zu erreichen war um so wichtiger, als man dann zu einem reinern Metall gelangen könnte das für spätere quantitative Versuche verwendet werden könnte.

Wird zur Extraktion der Zink-Rhodiumschmelze konzentrierte Salzsäure benutzt, so verläuft die Reaktion sehr stürmisch, und die Flüssigkeit erhitzt sich sehr stark. Die Reaktion geht sehr plötzlich zu Ende und erweckt nicht den Eindruck, als ob eine immer schwieriger angreifbare Legierung der Einwirkung der Säure widerstehe. Ein stärkeres Agens als konzentrierte, siedende Salzsäure liess sich nicht verwenden, da Königswasser oder heisse, konzentrierte Schwefelsäure auch das Rhodium in Lösung bringen. Es blieb uns somit nichts anderes übrig, als die Einwirkungszeit der siedenden konzentrierten Salzsäure zu verlängern, und zwar unter völligem Abschluss der Luft, da Rhodium in lufthaltiger Salzsäure in Lösung geht. Der in Fig. 1 gezeichnete Apparat, dem das Prinzip des Soxhletschen Extraktionsapparats zugrunde liegt, setzte uns in den Stand, das „explosive Rhodium" während mehrerer Tage automatisch mit konzentrierter, heisser Salzsäure zu extrahieren. Als Filter benutzten wir den untern Teil einer Pasteur-Chamberlandschen Filterkerze.

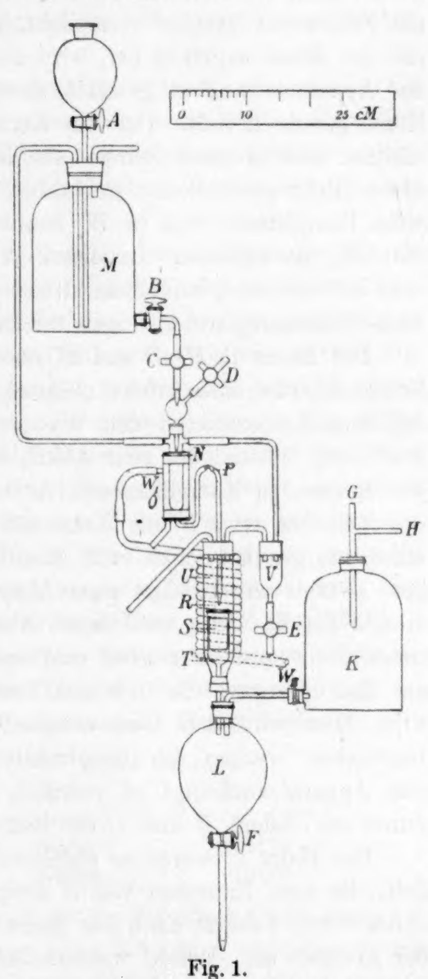


Fig. 1.

Diese Kerze enthält das zu extrahierende Material und hängt in einem Gummiringe in der Röhre *T*. Diese steht mittels des Scheidetrichters *L* in Verbindung mit der Flasche *K*, die bei *G* mit einem Kohlendioxydentwicklungsapparat, bei *H* mit der Wasserstrahlluftpumpe

in Verbindung steht. Über der Kerze *S* mündet bei *R* die Hebervorrichtung, die die heisse Salzsäure zuleitet. Diese Säure wird aus der Vorratsflasche *M* durch die Hähne *B* und *C* zugelassen und fällt dann in das Rohr *N*, nachdem sie die kleine Glaskugel durchflossen hat, die ein Zählen der Tropfen ermöglicht. Sobald sie sich bis zur Höhe *P* mit der Säure angefüllt hat, wird diese abgehebert. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt, dass das überfliessende Quantum die Kerze gerade anfüllt. Der die Kerze umgebende Raum *U* lässt sich erhitzen mittels einer Spirale aus Kompositionsrohr (in der Figur ist dieses Rohr gestrichelt), worin bei $W_{\prime\prime}$ Dampf geblasen wird. Derselbe Dampfstrom wird in $W_{\prime}$ benutzt, um den Glasmantel *O*, der *N* umhüllt, zu erhitzen. In dieser Weise wird die Salzsäure in *N* bis etwa 80° erwärmt, und diese strömt nach *L*, nachdem sie in *S* auf die Zink-Rhodiumlegierung eingewirkt hat.

Der Raum in *U*, *V* und *M* über der Salzsäure wird mittels eines Kohlendioxydstromes luftfrei gehalten. Das Röhrchen *V* ist eingeschaltet, um dem Kohlendioxyd den Wasserdampf zu entziehen, an dem es in *U* gesättigt ist und der beim Abkühlen in den engen, langen, aufsteigenden Röhren zu Komplikationen Anlass geben würde. Zur Ausführung des Versuchs wird in die Kerze ein gewisses Quantum des explosiven Rhodiums gegeben; man füllt *M* mit konzentrierter Salzsäure, die vorher erwärmt wurde. Der ganze Apparat wird nun weiter mit Kohlendioxyd gefüllt. Dies wird durch Natrtumbicarbonatlösung und konzentrierte Schwefelsäure geleitet und sodann über eine 70 cm lange Rolle aus Rotkupfergaze, die in einem Verbrennungsrohr auf Rotgluht erhitzt wird. Hier wird dem Gase eventuell vorhandener Sauerstoff entzogen. Inzwischen werden die Dampfmäntel angeheizt. Sobald die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, wird *L* evakuiert, und hierauf lässt man durch die Hähne *B* und *C* die Salzsäure eintreten.

Der Hahn *C* wurde so reguliert, dass *N* sich gerade füllte in der Zeit, die zum Entleeren von *S* nötig ist. Einen Moment, nachdem *S* entleert war, heberte dann die Säure nach *P* herüber und füllte *S* wieder gänzlich an. Darauf wiederholte sich dieses Spiel. Die filtrierten Flüssigkeiten sammelten sich in *L*; dann und wann wurden sie bei *F* abgelassen, indem man das Vakuum abschloss und bei *G* Kohlendioxyd einströmen liess. *B* war unterdessen geschlossen. Da *L* zu klein war, um alle Flüssigkeit aufzunehmen, die während der Nacht filtrierte, wurde die Flasche *K* eingeschaltet.

Nachdem wir in einem Vorversuch (der 48 Stunden dauerte) mit einem weniger vollkommenen Apparat festgestellt hatten, dass sich

der Versuch ausführen liess, und dass das extrahierte „explosive Rhodium“ noch explosiv war, wurden die kleinen Fehler des Apparats verbessert, und jetzt schritten wir zum definitiven Versuch.

Das benutzte „explosive Rhodium“ war aus einem $1^1/_2$% Regulus mittels konzentrierter Salzsäure gewonnen. Die Extraktion dauerte wiederum 48 Stunden.

Das „explosive Rhodium“ wurde nun sofort in der oben (S. 710) beschriebenen Weise gewaschen und getrocknet; es hatte seine Explosivität beibehalten, und der Grad derselben war nicht verschieden von dem der meisten andern Präparate, die eine solche Vorbehandlung nicht durchgemacht hatten.

Die Flüssigkeit, die sich in dem Scheidetrichter L angesammelt hatte, wurde alle zwölf Stunden abgelassen. Von den vier in dieser Weise erhaltenen Lösungen wurden die letzten drei der Analyse unterworfen.

Zu diesem Zwecke wurde erst auf einem Ostwaldschen Ofen eingedampft, und gegen Ende dieser Operation verwandelten wir das hygroskopische Zinkchlorid durch Zusatz von Schwefelsäure in das Sulfat. Der Trockenrückstand wurde mit Ammoniak neutralisiert und dann durch Zusatz von Ammoniumacetat und Essigsäure schwach angesäuert. Erwärmt man die so entstehende Flüssigkeit nach Zusatz von Ameisensäure auf dem Wasserbade, so fällt das Rhodium quantitativ aus. Die rhodiumfreie Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisiert und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt zur Ausfällung des Zinksulfids[1]).

Letzteres wurde in ein wenig Säure aufgenommen; mit Natriumcarbonat wurde jetzt gefällt und das Zink als Oxyd gewogen.

In etwa gleichen Mengen der abgelassenen Flüssigkeiten

die herrührten von der	waren vorhanden:	
	Rh in g	*Zn* in g
12.—24. Stunde	0·0047	—
24.—36. „	0·0027	0·0198
36.—48. „	0·0034	0·0130

Da die 1·5 g Rhodium, die sich in der Pasteur-Chamberland schen Kerze befanden, nach Debray etwa 0·3 g Zink enthielten, würde das Entfernen dieser Zinkmenge, wenn täglich etwa 0·030 g ausgezogen würde, zehn Tage in Anspruch nehmen. Nach den auf S. 712 beschriebenen Versuchen würde in dieser Zeit das „explosive Rhodium“ sich schon durch die hohe Temperatur allein ganz oder grösstenteils umgewandelt haben. Dieses Verfahren musste also verlassen werden.

[1]) Vgl. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie. 3. Aufl. II, 103. Leipzig u. Wien 1905.

19. Wir haben dann versucht, das Zink durch Abdampfen zu entfernen. Dabei gingen wir aus von der folgenden Überlegung: Die Bildung des „explosiven Rhodiums" wird, wie die Versuche zeigten, nicht verhindert in einer hohen Temperatur, wie sie beim Zusammenschmelzen mit Zink erreicht wird. Im Gegenteil, diese hohe Temperatur scheint bei der Bildung notwendig zu sein. Es wäre somit denkbar, dass das Zink nur dazu dient, die Umwandlung des Rhodiums, das bei hoher Temperatur einen Umwandlungspunkt haben könnte, zu verlangsamen. Dann könnte man die bei hoher Temperatur stabile Form, ohne dass eine Umwandlung einträte bis Zimmertemperatur abkühlen, bei welcher die Umwandlung langsam genug verliefe, um die Gegenwart des Zinkes überflüssig zu machen.

Sollte die Sachlage tatsächlich sein, wie soeben angegeben wurde, so könnte man dann das „explosive Rhodium" darstellen, indem man es zuerst bis über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzte und dann plötzlich abkühlte. Dies führte aber zu keinem Resultat.

Um nun aber die Verhältnisse soviel wie möglich denjenigen gleich zu machen, unter denen sich das explosive Material bildet, haben wir einen in der gewohnten Weise dargestellten Zink-Rhodiumregulus im Hempelschen Ofen so lange vor dem Gebläse erhitzt, bis Zinkdämpfe nicht mehr entwichen. Sodann wurde der heisse Tiegel samt Inhalt schnell in Wasser gekühlt. Das so erhaltene Metall hatte das Äussere von teilweise zusammengeschmolzenen Metallspänen; es liess sich bequem pulvern, zeigte indes kein Explosionsvermögen.

Eine Wiederholung dieses Versuchs unter etwas modifizierten Verhältnissen führte zweimal zu demselben Ergebnis.

Über die Zusammensetzung des „explosiven Rhodiums".

20. Während Bunsen und Debray in seiner ersten Abhandlung nachdrücklich betont, dass das „explosive Rhodium" bei seiner Explosion keine Gase entwickle, teilt Debray in seiner zweiten Arbeit das Gegenteil mit. Es erschien uns deshalb in erster Linie notwendig, die betreffenden Versuche zu wiederholen, was um so mehr erwünscht war, da wir dann zu gleicher Zeit mittels einer mehr ausgiebigen Analyse näheres über die Zusammensetzung des explosiven, bzw. des explodierenden Materials erfahren könnten. Übrigens lag bei Debrays Analyse nicht völlige Sicherheit vor, dass das zu analysierende Material genügend getrocknet und von eventuell eingeschlossenen Gasen befreit war. Ferner forderten diese Analysen noch die Kritik heraus, weil es im Zusammenhange mit der Heftigkeit der Explosion unmög-

lich erschien, das explodierte Material ohne weiteres in einem Schiffchen zu wägen.

21. Wir stellten zunächst folgenden Versuch an: Ein ziemlich langes Barometerrohr (3 mm Durchm.) wurde am obern Ende mittels eines Dreiweghahns abgeschlossen. Dieser Hahn führte entweder zu einer Geryk schen Ölluftpumpe oder zu einem Apparat, der luftfreies Kohlendioxyd lieferte. Das Barometerrohr stand in einer mit Quecksilber gefüllten Schale. Etwas unterhalb des Dreiweghahns, aber höher als 80 cm über dem Quecksilber, war ein seitliches Kugelrohr angeschmolzen, das etwa 0·3 g „explosives Rhodium" enthielt. Nachdem wir das ganze Rohr abwechselnd einige Male evakuiert und mit Kohlendioxyd gefüllt hatten, wurde der ganze Apparat evakuiert. Der Hahn wurde geschlossen und der Stand des Quecksilbers in der Röhre notiert. Sodann erhitzten wir das Kugelrohr mit einer Alkoholflamme und brachten dadurch das „explosive Rhodium" zur Explosion. Wir beobachteten dabei, dass das Quecksilber aus dem Rohre herausgeschleudert wurde. Nachdem der Apparat abgekühlt war, stellte sich heraus, dass ein gewisses Quantum Gas übrig geblieben war, und dass die Teilchen des explosiven Materials aneinander klebten, als wären sie feucht. Auch die Röhrenwand zeigte einen Beschlag. Von dem entwickelten Gase liess sich vorderhand nur feststellen, dass es nicht von Kalilösung absorbiert wurde, woraus wir schlossen, dass es weder CO_2, noch Cl_2, bzw. HCl sein konnte. Da sich der Versuch in dieser Form nicht zu einer quantitativen Messung eignete, sowohl wegen der Heftigkeit der Explosion, wie wegen der geringen Menge des explosiven Materials, das zur Verwendung kommen konnte, haben wir ihn wiederholt mit einem Apparat, der schliesslich die in Fig. 2 abgebildete Form angenommen hat.

Der Fünfliterkolben L enthält eine sorgfältig ausgekochte, konzentrierte Sodalösung, aus der sich mittels ausgekochter, konzentrierter Schwefelsäure, die aus M zutropft, luftfreies Kohlendioxyd entwickeln lässt. Das Gas streicht durch den Rückflusskühler K, der das mitgerissene Wasser zurückhält, durch eine Gaswaschflasche W, die konzentrierte Schwefelsäure enthält, und durch zwei U-Rohre, U_I und U_{II}, worin sich gleichfalls konzentrierte Schwefelsäure befindet, die über Glasperlen verteilt ist. Sodann geht der Gasstrom durch das Verbrennungsrohr G, in das das Porzellanschiffchen S, welches das „explosive Rhodium" enthält, sich einschieben lässt. Das Verbrennungsrohr wird mittels des durchlochten Gummipfropfens P geschlossen. Dieser Pfropfen wird von einem Glasrohr durchsetzt, das in F derartig umgebogen ist, dass seine Öffnung dem Pfropfen zugewendet ist und diesen fast be-

rührt. Ein Schliff E verbindet dieses Rohr mit dem Gattermannschen Rohr $A\,B$. Die U-Rohre U_{III} und U_{IV} wurden erst bei spätern Versuchen eingeschaltet. Zu den Gummiverbindungen benutzten wir dickwandigen Saugschlauch. Vorversuche zeigten, dass es notwendig war, diese Verbindungen, sowie alle Teile des Apparates, die sich bei der Explosion lockern könnten, mit starken Drahtligaturen zu versehen.

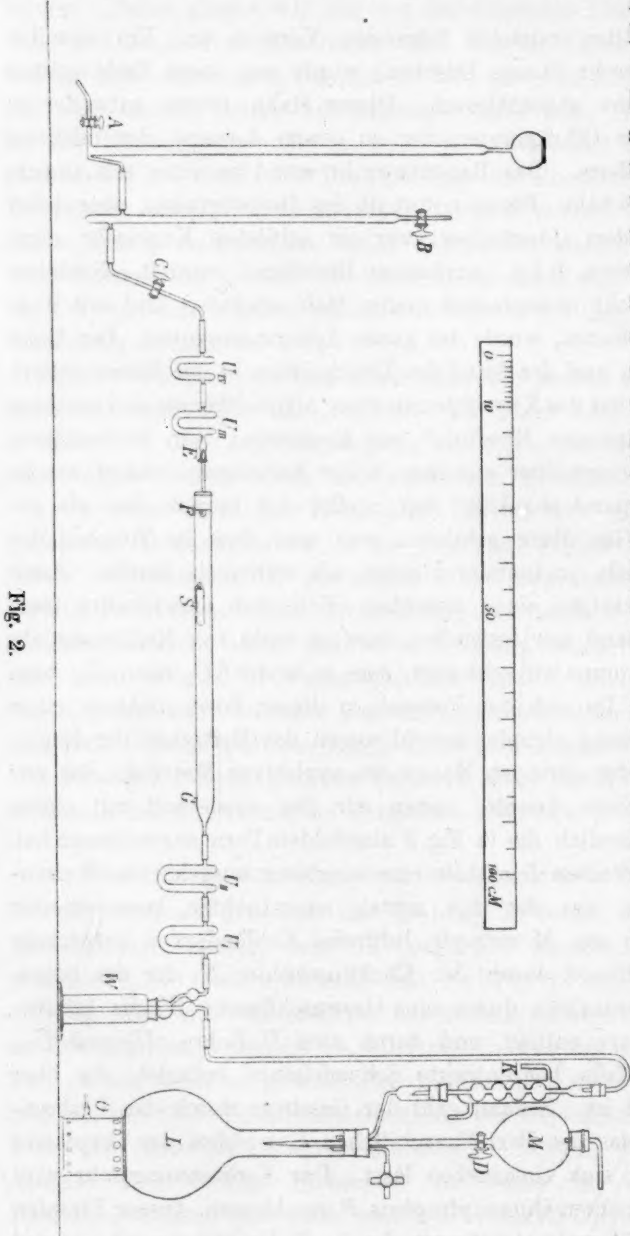


Fig. 2.

Zur Ausführung des Versuchs wurden E und F abgenommen. Man füllte das Porzellanschiffchen mit dem explosiven Material und schloss das Rohr durch Einsetzen von F.

Nachdem die Luft aus L und aus den andern Teilen des Apparates durch Kohlendioxyd verdrängt war, das aus einem gewöhnlichen Kohlendioxydentwickler zugeführt wurde, entwickelten wir

aus L luftfreies Kohlendioxyd. Nach einigen Stunden wurde AB mit dem Apparate verbunden, und jetzt wurde, ganz wie bei den organischen Stickstoffbestimmungen, gewartet, bis das sich in B ansammelnde Gas vollständig von der dort vorhandenen Lauge aufgenommen wurde. Sodann wurde die Verbindung zwischen U_{II} und G mittels eines Quetschhahns unterbrochen; C wurde geschlossen, und wir erhitzten das Porzellanschiffchen S ganz langsam und gleichmässig, um die Explosion hervorzurufen. Das umgebogene Rohr F beugte dem Eindringen des Metallstaubes in die Absorptionsapparate vor. Nun wurden die Hähne wieder geöffnet, und man spülte die gebildeten Gase mittels eines Kohlendioxydstromes nach B.

Nachdem das Volumen der sich in B ansammelnden Gasmasse konstant geworden war, wurde noch während einiger Zeit Kohlendioxyd durchgeleitet.

Das Gas wurde nun aus B in eine Hempelsche Gasbürette gebracht; in bekannter Weise wurde darauf das Volumen bestimmt.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dass das Gas Wasserstoff enthielt. Das Volumen dieses Gases wurde aus der Volumenabnahme berechnet, die das Gasgemisch aufwies nach vorherigem Vermischen mit Sauerstoff und darauf stattgehabter Verpuffung.

Das Kohlenoxyd, das wir einmal in messbarer Menge erhielten, indem wir das explodierte (zinkhaltige) Material während längerer Zeit im Kohlendioxydstrom erhitzten, wurde in Rechnung gezogen, indem wir das gebildete CO_2 in Kalilösung festlegten.

Zu diesem Versuch, in dem die Gasentwicklung fortdauernd anhielt, und somit kein Kriterium zum Abschliessen des Versuchs vorlag, haben wir während drei Stunden Kohlendioxyd durchgeleitet. In den andern Versuchen während einer Stunde.

Zur nähern Kontrolle, ob der Apparat vollkommen dicht war, bzw. ob unser Kohlendioxyd luftfrei war, wurde ein Nullversuch ausgeführt, in dem auch das explosive Material sich im Schiffchen befand, wobei es aber nicht zur Explosion gebracht wurde.

Nachdem wir während $1^1/_2$ Stunden Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet hatten, blieb in B 0·4 ccm Gas zurück, das nicht von der Kalilösung absorbiert wurde. Wasserstoff liess sich darin nicht nachweisen, was sich vielleicht der geringen Menge zuschreiben lässt. Jedenfalls ist es sehr bemerkenswert, dass die hier zurückbleibende Gasmenge relativ gross ist. Bei den organischen Stickstoffanalysen, wo viel weniger Fürsorge genommen wurde, um luftfreies Kohlendioxyd zu erhalten, findet man stets viel geringere Mengen. Demgegenüber

steht, dass man dort niemals mit einem so starken Gasstrom arbeitet, und dass die Zeit, während welcher er durchgeleitet wurde, in unsern Versuchen eine viel längere ist. Ausserdem aber, und das ist hier die Hauptsache, haftet an oder in dem explosiven Pulver eine gewisse Menge Luft, die nur sehr langsam losgelassen wird, oder auch das Kohlendioxyd verdrängt gewisse Gase aus dem „explosiven Rhodium", die in seiner Konstitution eine Rolle spielen[1]). Da aber die Menge desselben nicht sehr gross ist, haben wir sie bei den Analysen nicht weiter berücksichtigt.

22. Das zu diesem Versuche verwendete explosive Material wurde in grössern Mengen dargestellt, um eventuell Doppelbestimmungen ausführen zu können. Bei dieser Darstellung im Grossen traten mehrere Eigentümlichkeiten ans Licht, die sich früher, beim Arbeiten mit geringern Mengen, der Beobachtung entzogen hatten.

Wir hatten 15 g Rhodium mit etwa 400 g Zink zusammengeschmolzen und den zerkleinerten Regulus mittels verdünnter Salzsäure in „explosives Rhodium" umgewandelt. Beim Absaugen dieses Präparats auf dem Buchnerschen Filter entwickelte sich eine grössere Menge Wasserdampf, was darauf hinwiess, dass das Präparat sich erhitzte. Dies war tatsächlich der Fall. Die Temperatur stieg in der obern Schicht auf etwa 50°. Wir trockneten das Präparat in gewohnter Weise bei etwa 80° im Trockenschrank. Das Pulver fiel ganz lose auseinander und wurde, nach dem Abkühlen, in einer grössern Porzellanschale durcheinandergemischt und wieder in den Trockenschrank gebracht, um die letzten Wassermengen, die ziemlich stark festgehalten wurden, zu entfernen. Kurz darauf trat eine heftige Explosion im Trockenschrank ein, und das Pulver wurde fortgeschleudert.

Eine neue Menge wurde nun dargestellt; zur Vermeidung einer derartigen Katastrophe wurde es jetzt nur einmal im Trockenschrank neben P_2O_5 während einer Stunde erwärmt und sodann im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

23. Wir untersuchten zunächst die Gewichtsabnahme beim Trocknen. In den ersten Tagen nimmt das Gewicht ab, auf der Wage aber zeigte sich eine ziemlich starke Zunahme. Da die Wage nur zu diesen Versuchen benutzt und mittels Calciumoxyd trocken gehalten wurde, liess sich diese Zunahme wohl nicht durch Annahme einer Wasseraufnahme während des Wägens erklären.

---

[1]) Vgl. Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 657 (1898).

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht von den Gewichtsänderungen, die etwa 21 g des explosiven Materials aufwiesen, die am 28. April morgens in den Exsikkator gebracht waren.

Datum	Stunde	Gewicht des „explosiven" Rhodiums" in g	
30. April	2 h. 30 p. m.	21·2800	
	5 h. 15 p. m.	21·2458	
1. Mai	10 h. a. m.	21·1370	
	11 h. a. m.	21·1140	
2. Mai	11 h. a. m.	21·0480	
	5 h. p. m.	21·0460	
3. Mai	2 h. p. m.	21·0470	
4. Mai	10 h. a. m.	21·0370	Schnell gewogen
	10 h. 5 a m.	21·0470	

Während der letzten zwei Wägungen blieb das explosive Material auf der Wage stehen; es absorbiert also Gase aus der trocknen Luft. Die Gewichtsabnahme im Exsikkator dagegen ist vollständig zum Stillstehen gekommen. Wir nahmen deshalb jetzt die Analysen in Arbeit.

24. Das Füllen und Wägen des Schiffchens S (Fig. 2) geschah so schnell wie möglich und nahm stets weniger als eine Minute in Anspruch. Die Gewichtszunahme in der nachfolgenden Minute betrug für 3 g des Materials 10—30 mg. Der Wägungsfehler kann also etwa 1% erreichen. Wir haben nicht versucht, diesen Fehler zu korrigieren; dafür sind die Gewichtszunahmen zu unregelmässig. Ausserdem aber sind die Fehler in den Messungen der geringen Gasmengen, die sich entwickeln, von derselben Ordnung.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Versuchs-nummer	Gewicht des „explosiven Rhodiums" in g	Ausgetriebener Wasserstoff in ccm, reduziert auf 0° und 760 mm		Andere Gase in ccm, reduziert auf 0° und 760 mm	
		total	pro g Rh.	total	pro g Rh.
1	2·6793	2·4	0·9	0·2	0·06
2	3·1354	2·6	0·9	1·0	0·3

Die Gase enthielten keinen Sauerstoff. Dies nimmt nicht Wunder, da Sauerstoff neben explodierendem, also heissem Rhodium und Wasserstoff wohl nicht existenzfähig ist. Möglicherweise spielen aber hier die von Mond, Ramsay und Shields[1]) beschriebenen Vorgänge eine Rolle, d. h. wird ein Teil des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd verdrängt. Vermutlich war aber aus der Luft Sauerstoff aufgenommen worden.

[1]) Vgl. Fussnote auf voriger Seite.

Dieser müsste also in anderer Weise festgelegt sein, und es ist wahrscheinlich, dass dies, wenigstens zum Teil, in Form von Wasser stattgefunden hat. Wäre diese Annahme richtig, so hätten wir zu gleicher Zeit eine Erklärung der Explosion unseres Materials. Die Wärmeentwicklung, die bei der Bildung des Wassers eintritt, könnte sich an der Erhitzung des Metalls beteiligen, ja, es wäre denkbar, dass durch sie allein die ganze Erscheinung sich erklären liesse.

Wir haben deshalb bei einigen neuen Versuchen die mit Glasperlen gefüllten U-Rohre, U_{III} und U_{IV}, eingeschaltet, in denen sich konzentrierte Schwefelsäure befand. Diese Röhrchen wurden vor und nach dem Versuche gewogen, nachdem das Kohlendioxyd, das sie enthielten, durch trockene Luft verdrängt war. Um ganz sicher zu sein, dass das in diesen Analysen zu bestimmende Wasser nicht als solches schon vorher in unserm Präparat vorhanden war, haben wir das „explosive Rhodium" zuvor noch während eines Monats im Vakuumexsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. Dabei war das Pulver zu einer sehr dünnen Schicht ausgebreitet, so dass man wohl annehmen durfte, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Eine nähere Kontrolle in dieser Richtung war ohne Verwendung eines ziemlich komplizierten Apparates von geringem Wert, da die Gewichtszunahme infolge der Sauerstoffaufnahme die Erscheinung verdecken würde. Ferner bleibt stets noch die Möglichkeit bestehen, dass das Wasser von dem „explosiven Rhodium" so stark festgehalten wird, dass es selbst in vacuo von den energischsten Trockenmitteln nicht fortgenommen würde.

Mit diesem Material wurden nun einige Analysen ausgeführt, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle angeführt sind.

Die Gewichtszunahme während des Wägens war in der ersten Minute etwa 4 mg. Die ganze Dauer des Wägens des Schiffchens und des Einführens desselben in das Explosionsrohr betrug $2^1/_2$ Minute.

Versuchsnummer	Gewicht des „explosiven Rhodiums" in g	Ausgetriebener Wasserstoff in ccm, reduziert auf 0° und 760 mm		Ausgetriebener Stickstoff in ccm, reduziert auf 0° und 760 mm		Ausgetriebenes Wasser in mg	
		total	pro g	total	pro g	total	pro g
3	3·1613	2·0	0·6	0·8	0·3	48·8	15·4
4	2·7186	4·4	1·6	1·0	0·4	57·6	21·2
5	2·6598	2·6	1·0	1·6	0·6	75·0	28·2

Die Analysen 3 und 4 beziehen sich auf zwei Teile eines selben Präparats. Versuch 5 wurde später zu einem andern Zweck angestellt; der Vollständigkeit halber teilen wir ihn hier mit.

25. Nehmen wir an, dass pro Gramm des explosiven Materials 21·2 mg Wasser entstehen, so würde dessen Bildung (aus gasförmigem Wasserstoff und gasförmigem Sauerstoff) 80·5 g-Kalorien entwickeln, die genügen, um das Rhodium und den gebildeten Wasserdampf auf etwa 1070° zu erhitzen. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Regnaultsche Formel für die Verdampfungswärme so weit extrapoliert werden darf.

Jedenfalls ergibt sich hieraus ohne weiteres, dass die Bildungswärme des Wassers genügt, um die Glüherscheinungen, sowie die Explosion hervorzurufen.

Ob dies die richtige Erklärung ist, haben wir zunächst durch kalorimetrische Messungen festzustellen versucht.

Diese sollten uns also die Antwort liefern auf die Frage: Lässt sich die Wärmetönung bei der Explosion ganz erklären aus der Bildung von Wasser aus seinen Elementen, oder findet daneben noch irgend welche andere bedeutende Wärmetönung statt?

Kalorimetrische Messungen.

26. Ehe wir uns zur Beantwortung der soeben gestellten Frage wenden, wollen wir zunächst untersuchen, in wiefern die kalorimetrischen Messungen imstande sind, uns nähern Aufschluss zu geben, m. a. W. welche Übereinstimmung sich zwischen den berechneten Werten der Wärmetönung bei der Explosion und den experimentell zu ermittelnden von vornherein erwarten lässt.

Es handelt sich darum, aus der bei der Explosion ausgetriebenen Wassermenge die Anzahl Kalorien zu berechnen, die das „explosive Rhodium“ bei seiner Explosion entwickelt. Soll eine derartige Berechnung möglich sein, so müssten wir folgende Annahmen machen:

1. In dem explosiven Material ist kein Wasser als solches vorhanden, das sich nicht durch langdauernde Trocknung über P_2O_5 entfernen liesse.
2. Die Wasserstoffokklusion im „explosiven Rhodium“ findet ohne merkliche Wärmetönung statt.
3. Die Sauerstoffokklusion gleichfalls.
4. Das Zink und das Rhodium oxydieren sich nicht bei der Explosion.

Eventuell wären für die Fehler, die eintreten könnten, durch das Nichterfülltsein dieser Bedingungen, Korrektionen anzubringen.

Von vornherein lässt sich nichts darüber aussagen, ob die oben genannten Bedingungen tatsächlich erfüllt sind oder nicht.

Sucht man nach einer Analogie beim Platinschwarz, so findet man aus den Versuchen von Mond, Ramsay und Shields[1]), dass Wasser sich dort erst bei höhern Temperaturen austreiben lässt. Aber auch hier liegt die Möglichkeit vor, dass es sich erst während des Erhitzens aus dem eingeschlossenen Wasserstoff und Sauerstoffgas gebildet hat. Die zweite, sowie die dritte Annahme sind wohl sicher unrichtig. In der zuletzt zitierten Abhandlung über das Platinschwarz wurde die Wärmeentwicklung bei der Wasserstoffabsorption auf 6570 g-Kalorien pro Gramm Wasserstoff und höchstens 1000 g-Kalorien pro Gramm Sauerstoff bestimmt. Was die zuletzt gemachte (vierte) Annahme betrifft, so lässt sich darüber sagen, dass man beim „explosiven Rhodium" manchmal den Eindruck erhält, als sei die Masse (nach der Explosion) oxydiert, wenigstens wenn man deren Farbe als Kriterium wählt.

Experimentell liesse sich nur die Wärmetönung bei der Adsorption des Wasserstoffs irgendwie genauer ermitteln. Schliesslich hatte die Sauerstoffaufnahme aus der Luft zur Folge, das wir nicht ganz sicher waren, dass das zur Explosion gekommene Material die nämliche Zusammensetzung hatte, wie das analysierte.

27. Zu unsern ersten kalorimetrischen Versuchen verwandten wir den Apparat, den wir früher[2]) zur Ermittlung der Explosionswärme des sogenannten explosiven Antimons benutzt hatten. Auch die Arbeitsmethode war völlig gleich der dort beschriebenen.

Das „explosive Rhodium" war aus einem 3%igen Regulus gewonnen, indem wir diesen erst mit verdünnter, sodann mit konzentrierter Salzsäure behandelten, die Flüssigkeit von dem schwarzen Rückstand absaugten und diesen bei 65° während 2½ Stunden trockneten.

Ein erster Versuch lieferte nachstehendes Resultat:

Versuchsnummer	Gewicht des „explos. Rhodiums" in g	Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmeentwicklung pro g in Grammkalorien
6	5·5562	416·46	13·730	14·439	0·709	53·1

Bei der Explosion wurde indes das Glasrohr, das früher in einer ganzen Reihe von Bestimmungen beim explosiven Antimon seine Brauchbarkeit erwiesen hatte, völlig zerschmettert. In dem nächsten Versuch arbeiteten wir mit einem weitern Rohr, das aus dickerem Glase geblasen war.

Wir fanden:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 665 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 191 (1905).

Versuchs-nummer	Gewicht des „explos. Rhodiums" in g	Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangs-temperatur	End-temperatur	Δt	Wärmeentwicklung pro g in Grammkalorien
7	5·5434	411·52	13·560	14·463	0·903	67·0

Diesmal war das Rohr nicht zerbrochen, aber der Pfropfen, der mittels einer Platinligatur sehr fest aufgesetzt war, hatte sich gelockert, so dass das explodierte Material teilweise in dem Wasser des Kalorimeters lag. Es liegt somit die Möglichkeit vor, dass ein Teil der heissen Gase während der Explosion dem Kalorimeter entströmt war, und dass demzufolge die erhaltene kalorische Zahl zu niedrig sein würde.

Ein neues, ganz in derselben Weise gewonnenes Präparat gab einen glatt verlaufenden Versuch, nur wurde bei der Explosion eine geringe Menge des explosiven Pulvers aus der Kapillare getrieben. Dieser Versuch lieferte uns die Zahl 77·0 g-Kalorien.

28. Da die niedrigen Werte der ersten Versuche möglicherweise daher rührten, dass sich die heissen Gase während der Explosion dem Kalorimeter entzogen, wurden jetzt alle Öffnungen des Apparates mit grösster Sorgfalt verschlossen. Die beiden Kapillaren wurden zugekittet, und der Gummipfropfen wurde auf dem Explosionsrohr festgehalten mittels eines kleinen kupfernen Deckels, der sich auf einen Metallring, der das Explosionsrohr umgab, festschrauben liess. Als wir nun mit 4 g des explosiven Materials den Versuch ausführten, wurde nicht nur das Explosionsrohr völlig zertrümmert, sondern das Platinkalorimeter wurde gleichfalls ganz zerschlagen, wie Fig. 3 zeigt. Man kann sich jetzt leicht denken, welchen Effekt ein „Pfund" des „explosiven Rhodiums", womit Bunsen arbeitete (vgl. S. 698), gehabt haben muss.



Fig. 3.

Ein neuer Versuch mit nur $2^1/_2$ g des explosiven Materials gab dasselbe Resultat.

29. Da sich mit Glas keine Resultate erzielen liessen, haben wir eine kleine, schwer vergoldete Bombe aus Flusseisen konstruiert, die als Explosionsgefäss diente (Fig. 4).

Diese Bombe war verschlossen mit einem Gummipfropfen *G*, der

mittels eines Schraubdeckels E an seinem Platz gehalten wird. Dieser Deckel hatte in der Mitte ein rundes Loch, das die beiden Glaskapillaren C_I und C_{II} durchlässt. Auf diesen Kapillaren sind zwei Kupferröhren W_I und W_{II} aufgekittet, die mit einem Schraubengewinde versehen sind. Die Röhrchen W_I und W_{II} wurden in eine starke Kupferplatte eingeschraubt, die sich zwischen G und den Schraubdeckel E legen lässt. Mittels dieser Vorrichtung war es möglich, dem Gummistopfen den erforderlichen Widerstand zu geben, gegen einen Druck nach aussen. Ausserdem aber konnten die Kapillaren nicht durch den Druck aus dem Pfropfen getrieben werden, während doch die Möglichkeit blieb, sie durch Verschieben in den Röhren W_I und W_{II} höher oder niedriger zu stellen. In die Kapillaren waren Platindrähte eingeschmolzen, die dazu dienten, einen elektrischen Funken auf das explosive Pulver überspringen zu lassen. Hierzu ist die eine Kapillare möglichst tief nach unten geschraubt, so dass der Platindraht mit dem Boden der Bombe in Berührung ist. Der andere Platindraht wird so eingestellt, dass sein Ende etwa 2 mm über dem später einzufüllenden explosiven Pulver steht. Das Gewicht der Bombe betrug etwa 194 g. Die Ausführung der Versuche war ferner ganz die, welche beim explosiven Antimon befolgt wurde.

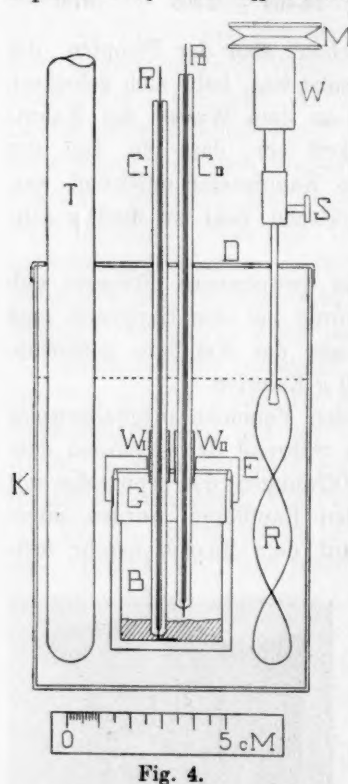


Fig. 4.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Versuchsnummer	Gewicht des „explos. Rhodiums" in g	Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	Wärmeentwicklung pro g in Grammkalorien
8	2·0520	422·02	15·337	15·712	0·448	99·5
9	3·1220	490·86	15·942	16·566	0·624	98·1
10	4·0194	489·01	15·649	16·375	0·726	85·8
11	4·1692	488·00	14·914	15·675	0·761	89·0

Die Versuche 8 und 9 wurden mit demselben Präparat ausgeführt, das zu dem letzten Versuche im Glasrohr gedient hatte. Zu den Versuchen 10 und 11 benutzten wir ein neues Präparat, das, nachdem

es während vier Stunden mit der Luft in Berührung gestanden hatte, sorgfältig über P_2O_5 getrocknet war.

Die Analyse dieses Präparats in dem in Fig. 2 abgebildeten Apparat ergab, dass 2·6598 g „explosives Rhodium“ bei seiner Explosion 75·0 mg Wasser lieferte, 2·6 ccm Wasserstoff und 1·6 ccm Stickstoff (0° und 760 mm Druck).

Diese Wassermenge, 28·2 mg Wasser pro Gramm Rhodium, würde bei ihrer Bildung $0{\cdot}0282 \cdot \frac{68{\cdot}36}{18}$ g-Kalorien = 107·1 g-Kalorien entwickeln.

Diese Zahl ist merklich grösser als die experimentell ermittelte, 85·8, bzw. 89·0 g-Kalorien.

Der Grund für diesen Unterschied kann liegen in dem Nichterfülltsein einer bzw. mehrerer der oben (S. 723) genannten Bedingungen. Da der berechnete Wert höher ist als der experimentell ermittelte, ist eine allotrope Umwandlung oder die Oxydation des Zinks ausgeschlossen. In diesen Fällen würde, ausser durch die Wasserbildung, auch noch von diesen Vorgängen Wärme entwickelt werden, und die berechnete Wärmetönung von 107 g-Kalorien wäre dann noch um diesen Betrag zu erhöhen. Dieser Fall könnte dennoch vorliegen, falls gleichzeitig irgendwelche Ursache vorhanden wäre, um die Wärmetönung herabzusetzen. Dies würde z. B. der Fall sein, wenn das Freimachen des Wasserstoffs, bzw. des Sauerstoffs aus dem Rhodium eine messbare Wärmemenge absorbierte, oder wenn bereits Wasser als solches in dem scharf getrockneten „explosiven Rhodium“ vorhanden wäre.

Was nun die Lösungswärme der genannten Gase betrifft, so gaben wir schon oben einige Zahlenwerte, die sich auf das Platin beziehen. Machen wir die Annahme, dass dieselben Zahlen auch für das Rhodium gelten, so wäre die berechnete Wärmetönung für die Entziehung der 3·4 mg Wasserstoff um 22·5, für die der 24·8 mg Sauerstoff um 24·8 g-Kalorien herabzusetzen. Setzt man dagegen für den Wasserstoff die Zahl an, die Favre[1]) beim Palladium fand, d. h. 4600 g-Kalorien pro Gramm, so wären 15·6 g-Kalorien in Abzug zu bringen.

Für jedes Milligramm Wasser, das bereits als solches im „explosiven Rhodium“ vorhanden wäre, sind von dem berechneten kalorischen Wert 3·8 g-Kalorien in Abzug zu bringen.

30. Obwohl es vielleicht möglich gewesen wäre, mittels Versuchen, wie sie von Mond, Ramsay und Shields ausgeführt wurden, die Korrekturen genauer anzubringen, so sind dieselben doch zu gross, als dass

[1]) Compt. rend. **78**, 1263 (1874).

sich eine Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung lohnen würde. Während also einerseits die Wärmetönungen uns hier keinen direkten Schluss auf das Fehlen einer Allotropie zu ziehen gestatten, glauben wir aber berechtigt zu sein, aus den erhaltenen Zahlenwerten bereits vorläufig den Schluss ziehen zu dürfen, dass von einer irgend bedeutenden Umwandlungswärme nicht die Rede sein kann.

Über den Einfluss der Luft auf die Bildung des „explosiven Rhodiums".

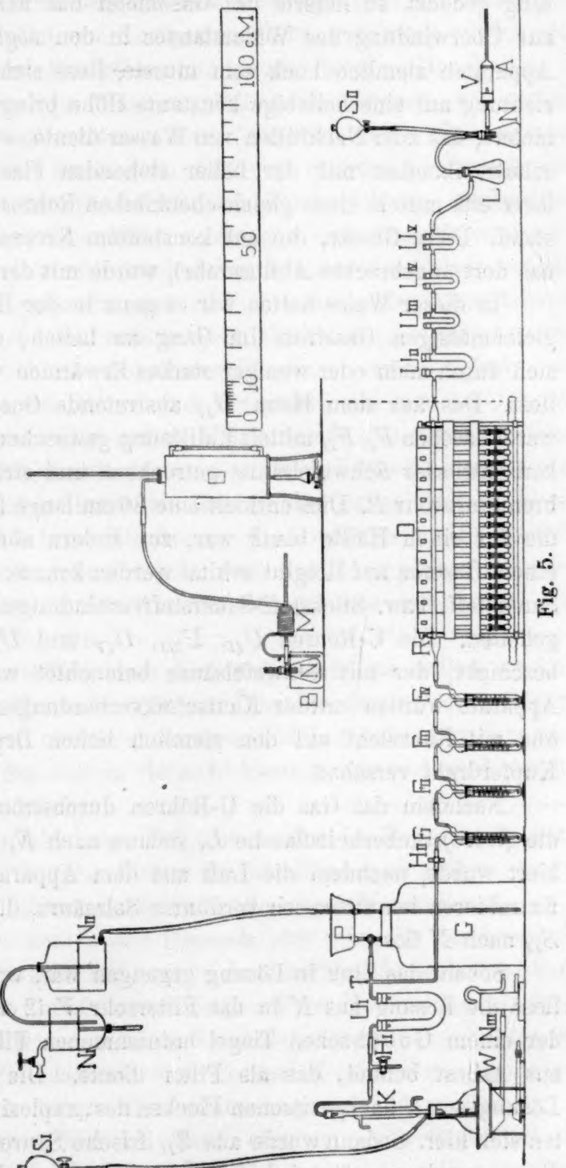
31. Als experimentum crucis für die Annahme, dass die Explosion des „explosiven Rhodiums" stattfindet infolge des darin okkludierten Wasserstoffs und Sauerstoffs, haben wir untersucht, ob die Explosion noch eintrat, wenn das Extrahieren mit Säure und das Trocknen des gebildeten Pulvers unter völligem Luftabschluss stattfand.

Wir hätten auch einen andern Weg einschlagen können, und zwar durch unter völligem Ausschluss von Wasserstoff zu arbeiten; dies war aber nicht möglich, wenn stärker wirkende chemische Agenzien ausgeschlossen bleiben sollten.

Es wäre selbstverständlich am einfachsten gewesen, wenn wir in vacuo gearbeitet hätten. Es lassen sich aber die verschiedenen Manipulationen, die zur Darstellung des explosiven Materials erforderlich sind, d. h. Auflösen der Schmelze, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, nur schwerlich in vacuo ausführen. Ausserdem ist die Möglichkeit, dass der Versuch infolge eines Undichtwerdens des Apparates misslingt, ziemlich gross. Wir entschlossen uns daher, in einem inerten Gase zu arbeiten. Obwohl nun Kohlendioxyd aus mehrern Gründen dafür zuerst in Frage kam, haben wir es nicht gewählt, weil in der oben zitierten Abhandlung von Mond, Ramsay und Shields mitgeteilt wird, es könne das Kohlendioxyd im Platinschwarz sein eigenes Volumen an Wasserstoff und Sauerstoff verdrängen. Aus demselben Grunde liess sich auch Wasserstoff nicht verwenden. Stickstoff dagegen genügt allen Anforderungen. Seine Darstellung ist etwas weniger einfach, speziell, weil die Entwicklungsgeschwindigkeit sich weniger einfach und schnell regulieren lässt als bei andern Gasen. Der in Fig. 5 abgebildete Apparat hebt alle diese Schwierigkeiten und setzte uns in den Stand, die nötigen Manipulationen mit dem explosiven Material in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff auszuführen.

Die Flasche E, die auf einem Wasserbad mit konstantem Niveau erwärmt werden kann, enthält ein Gemisch aus $NaNO_2$, $(NH_4)_2SO_4$ und K_2CrO_4, aus dem sich durch mässige Erwärmung der Stickstoff ent-

wickelt. Die Reinheit des Gases, sowie seine Entwicklungsgeschwindigkeit, hängen aufs engste mit der Zusammensetzung des Gemisches zusammen. Wir lösten 100 g Ammoniumsulfat, 100 g Natriumnitrit und 50 g Kaliumchromat in je 250 ccm heissem Wasser auf und liessen das Gemisch aus dem Hahntrichter S_I in E fliessen. Als hauptsächlichste Verunreinigung enthält das entwickelte Gas etwas Ammoniak. Setzt man weniger Kaliumchromat zu, so ist die Reaktion anfangs sehr stürmisch, kann sich selbst bis zur Explosion steigern. Das Gas durchströmt den Rückflusskühler K, wo es Wasserdampf verliert, und tritt in ein U-Rohr U_I, wo es in verdünnter Schwefelsäure das Ammoniakgas zurücklässt. In dem U-Rohr befanden sich grössere Stücke einer ungebrannten Tonplatte, die die Berührungsoberfläche mit der Säure vergrösserten.


Fig. 5.

Sodann strömt das Gas nach T, von woaus es entweder in das Gasometer G (20 Liter), das als Puffer diente, oder zu den Apparaten nach H_{II} usw. geleitet wurde. Wurde durch irgend welche Ur-

sache der Gasverbrauch hinter H_{II} stark herabgesetzt, so sammelte sich das Gas in G an. Wurde dagegen der Verbrauch nicht durch Neuentwicklung gedeckt, so lieferte das Gasometer das Fehlende. Der Druck, der zur Überwindung des Widerstandes in den sogleich zu beschreibenden Apparaten ziemlich hoch sein musste, liess sich mittels folgender Vorrichtung auf eine beliebige konstante Höhe bringen. Das Rohr des Gasometers, das zum Nachfüllen von Wasser diente, wurde mittels eines Kautschukschlauches mit der höher stehenden Flasche N_I verbunden, die ihrerseits mittels eines gleichschenklichen Rohres mit N_{II} in Verbindung stand. Diese Glocke, die auf konstantem Niveau erhalten wurde (siehe das dort angebrachte Abflussrohr), wurde mit der Wasserleitung gespeist.

In dieser Weise hatten wir es ganz in der Hand, stundenlang einen gleichmässigen Gasstrom im Gang zu halten, dessen Geschwindigkeit sich durch mehr oder weniger starkes Erwärmen von E genau regulieren liess. Das aus dem Hahn H_{II} austretende Gas wurde in den Spiralwaschflaschen F_I, F_{II} mittels Kalilösung gewaschen, in F_{III} und F_{IV} mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und strömte dann in das Verbrennungsrohr R. Dies enthielt eine 80 cm lange Rolle aus Rotkupfergaze, die zur einen Hälfte blank war, zur andern aber oxydiert, und die in einem Gasofen auf Rotglut erhitzt werden konnte. Eventuell vorhandener Sauerstoff, bzw. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen wurden hier zurückgehalten. Die U-Röhren U_{II}, U_{III}, U_{IV} und U_V waren mit Bimsstein beschickt, der mit Schwefelsäure befeuchtet war. Die verschiedenen Apparate wurden mittels Kautschukverbindungen aneinander geschaltet und mit Rücksicht auf den ziemlich hohen Druck von Ligaturen aus Kupferdraht versehen.

Nachdem das Gas die U-Röhren durchströmt hatte, gelangte es in die (leere) Sicherheitsflasche L, sodann nach N, wo der Regulus extrahiert wurde, nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt war. Zum Extrahieren benutzten wir verdünnte Salzsäure, die aus dem Hahntrichter S_{II} nach N floss.

Sobald das Zink in Lösung gegangen war, wurde N gestürzt, und es floss die Lösung aus N in das Filterrohr V (2 cm Lumen), wo sich auf der einem Goochschen Tiegel entnommenen Filterplatte A ein Kissen aus Asbest befand, das als Filter diente. Die mit der abfliessenden Lösung aus N nachgerissenen Flocken des „explosiven Rhodiums" sammelten sich hier. Sodann wurde aus S_{II} frische Säure nach N gebracht, und dieses wurde so oft wiederholt, bis der ganze Regulus in Lösung gegangen war. Nun wurde aus S_{II} heisses Wasser in N gegeben; das Auswaschen des „explosiven Rhodiums" wurde so lange fortgesetzt, bis

die bei *A* austretende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Sodann wurde das „explosive Rhodium" aus *N* aufs Filter gebracht.

Das Trocknen wurde folgendermassen ausgeführt: *V* wurde mit einer Spirale *M* aus dünnem Kompositionsrohr umwickelt, durch das Dampf aus dem kleinen Dampfkessel *O* geleitet wurde. Der Kolben *N* stand dabei in einem mit Wasser gefüllten Becherglase, das mittels desselben Dampfstrahles erhitzt wurde, wie der obere Teil unserer Zeichnung es darstellt. Nach zwei bis vier Stunden, während welcher Zeit der Stickstoffstrom fortwährend durch den zu trocknenden Apparat ging, war das Asbestfilter, sowie das explosive Material vollständig trocken. Dann wurde durch leises Klopfen das Pulver auf die Wand des Rohres *V* gebracht, das sich in horizontaler Lage befand.

Indem die Glaswand nun mittels einer Alkohollampe erwärmt wurde, liess sich feststellen, ob das „explosive Rhodium" noch explosiv war.

Wir verwandten die Hälfte einer Schmelze, die aus 1 g *Rh* und 40 g *Zn* gewonnen war. Die andere Hälfte wurde mit denselben Reagenzien und ganz parallel mit dem eigentlichen Versuch, aber in der Luft verarbeitet. Diese letztere Menge lieferte, wie sich erwarten liess, explosives Rhodium; die, welche unter Sauerstoffausschluss gewonnen war, war nicht explosiv. Selbst wenn wir sie bis zum Erweichen des Glases erhitzten, trat eine Explosion nicht ein.

(Das unter Sauerstoffabschluss dargestellte Präparat wollen wir kurz Präparat A nennen.) Hieraus ergibt sich, dass die Gegenwart von Sauerstoff (richtiger wäre es vielleicht zu sagen von Luft, aber der Sauerstoff ist das einzige Gas, das hier in Betracht kommt) erfordert wird, um das Präparat explosiv zu machen.

32. Als wir, nachdem das Präparat A sich in *V* abgekühlt hatte, das Rohr *V* öffneten, fing das Pulver an, wie Zunder zu glühen, und es bildete sich auf der Röhrenwand ein Anflug von Wasserdampf.

33. Wir wollen jetzt einen Versuch (der wie alle beschriebenen Versuche mehrmals wiederholt wurde) beschreiben, der beweisen kann, dass man dem unter Luftabschluss dargestellten Material nur Luft zuzuführen hat, um es in „explosives Rhodium" überzuführen. Dazu war es nötig, ein Präparat, das erst ohne Sauerstoff gewonnen, also nicht explosiv war, durch Sauerstoffaufnahme explosiv zu machen.

Der vorangehende Versuch hatte ergeben, dass Sauerstoff das trockne Präparat sofort verbrennt. Deshalb wurde ein neues Quantum Material unter Luftabschluss dargestellt. Ein kleiner Teil des so dargestellten Pulvers wurde durch leises Stossen im Rohre *V* von der

Hauptmasse getrennt, und durch Erhitzen überzeugten wir uns, dass es nicht explosiv war. Sodann wurde aus S_{II} Wasser in N und V eingeführt, so dass die Metallmasse wieder nass wurde. Darauf nahmen wir den Pfropfen ab und trockneten das nasse Pulver in der beschriebenen Weise mit der Dampfspirale unter fortdauerndem Durchsaugen trockener Luft. Das in dieser Weise hergestellte Präparat war explosiv (Präparat B). Wohl stellte sich heraus, dass die Explosivität von B etwas geringer war als die des in der gewohnten Weise gewonnenen Präparats. Überlegt man aber, dass die Masse zuvor getrocknet war und infolgedessen stark zusammensinterte, und ferner, dass ein Teil dieser Masse auf eine ziemlich hohe Temperatur erhitzt war, so lässt sich in diesen ungünstigen Verhältnissen schon eine genügende Erklärung finden. Eine Wiederholung der Versuche ergab das nämliche Resultat.

Wir können somit feststellen, dass sämtliche Manipulationen, die das Präparat durchgemacht hat, dem Auftreten der Explosivität nicht im Wege stehen. Diese Manipulationen unterscheiden sich nur dadurch von denen, die mit dem nicht explosiven Rhodium (Präparat A) ausgeführt wurden, dass durch B Luft gesaugt wurde. Die Tatsache, dass A nichtexplosiv ist, kann somit nur dem Fehlen von Sauerstoff zugeschrieben werden. Hiermit fällt die Annahme, dass die Explosion ausschliesslich einer allotropen Umwandlung zuzuschreiben wäre, und die einfachste Erklärung wäre die, dass ausschliesslich die Vereinigung des von vornherein okkludierten[1]) Wasserstoffs und Sauerstoffs die Explosion hervorruft.

34. Wir wollen jetzt untersuchen, inwiefern die von andern Autoren erzielten Ergebnisse auf diesem Gebiete sich mit obiger Erklärung im Einklang befinden.

Die Explosion, durch die Bunsen fast sein einziges noch brauchbares Auge eingebüsst hätte (S. 698), fand dadurch statt, dass die obere sauerstoffreiche Rhodiumschicht plötzlich mit einer tieferliegenden in Berührung kam, wo also das sauerstoffreiche Rhodium zu glühen anfing und so den übrigen Teil des Präparats zur Explosion brachte. Längeres Liegen der Masse, wobei der Wasserstoff nur teilweise und langsam oxydieren konnte, langsameres Rühren oder bessere Kühlung

---

[1]) Hier und weiterhin soll durch das Wort okkludiert nur zum Ausdruck gebracht werden, dass das Metall Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Herr Bredig wies uns in einem Gespräch auf die Möglichkeit hin, dass der Sauerstoff vielleicht als Peroxyd vorhanden sein könnte. Tatsächlich wird aus einer sauren Jodkaliumlösung durch Rhodium Jod in Freiheit gesetzt.

waren die Ursache, dass derselbe Versuch zu andern Zeiten so gänzlich andere Resultate ergab, wie Bunsen selbst mitteilt.

Das nämliche gilt für die von Bunsen beobachtete Erscheinung, dass das abgekühlte, explodierte Material die Verpuffung des „explosiven Rhodiums" herbeiführt, sobald es damit in Berührung kommt.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, diese Erscheinung hervorzurufen, obwohl wir es zahlreiche Male versuchten. Gewisse Faktoren, die man nicht ganz in der Hand hat, scheinen hier also noch eine Rolle zu spielen.

35. Dass Bunsen und auch Debray die Gasentwicklung bei der Explosion übersehen konnten (vgl. S. 701 und 716), ist nicht so auffallend, wenn man überlegt, dass sie erst deutlich zum Vorschein tritt, falls Quantitäten zur Explosion kommen, die sich in einem Glasapparat fast nicht mehr ohne Gefahr manipulieren lassen. Die Bildung des Wassers lässt sich auch in vacuo nur schwer beobachten, wenn auch die nachdrückliche Beschreibung Bunsens sich hiermit nur schwer in Einklang bringen lässt.

36. Beim Erhitzen der explosiven Präparate war es sehr auffallend, dass dasselbe Praparat bei der nämlichen Temperatur das eine Mal wohl, dann wieder nicht explodierte. Offenbar wird bei vorsichtigem Erwärmen der Wasserstoff, der sich an der Oberfläche befindet, langsam wegoxydiert, während beim schnellen Erhitzen die Wärme, die sich bei der Wasserbildung entwickelt, nicht schnell genug fortgeleitet wird und dadurch zur Explosion führt.

37. Die Gewichtszunahme auf der Wage (S. 721) ist die Fortsetzung von dem, was wahrscheinlich im feuchten Zustande vor sich ging. Es liegt auf der Hand zu fragen, wodurch noch stets eine so bedeutende Gewichtszunahme stattfindet, während das Material im Trockenschrank Gelegenheit fand, sich an Sauerstoff zu sättigen. Dort liegen die Verhältnisse aber sehr ungünstig. Das Pulver darf nicht durchgerührt werden, so dass die Oberfläche, die mit der Luft in Berührung ist, stets dieselbe bleibt. Weiter ist der Gasraum im Trockenschrank nur ein sehr kleiner; schnelle Diffusion kann weniger leicht stattfinden; die Temperatur ist hoch, somit die Aufnahme von Sauerstoff eine geringere.

38. Weniger leicht dürfte es sein, folgende Fragen zu beantworten:

1. Weshalb tritt die Wasserstoff-Sauerstoffadsorption allein ein bei Rhodium, das in der beschriebenen Weise erhalten wird?
2. Weshalb löst sich das „explosive Rhodium" so leicht in Königswasser auf und ist im allgemeinen sehr reaktionsfähig, während

das explodierte Material sich so äusserst schwierig in Reaktion bringen lässt? (S. 705.)

39. Die erste Frage könnte man vielleicht auf eine Oberflächenwirkung zurückführen, doch ist diese Antwort ziemlich gleichbedeutend mit der Aussage, dass wir die Antwort schuldig bleiben müssen.

40. Zur Beantwortung der zweiten Frage haben wir die Einwirkung des Königswassers auf „explosives Rhodium" wie auf das explodierte Material näher studiert. Weil wir früher bei einem Handversuch beobachtet zu haben glaubten, dass die Reihenfolge, in der man dem „explosiven Rhodium" Salzsäure und Salpetersäure zusetzte, nicht gleichgültig war (vgl. die Mitteilung von Descostils und die von Döbereiner auf S. 700), haben wir in erster Linie die Richtigkeit dieser Beobachtung kontrolliert.

Dabei stellte sich heraus, dass praktisch (selbst in der Siedehitze) nichts in Lösung geht, falls man zuerst Salpetersäure, dann Salzsäure zusetzt; geht man aber den umgekehrten Weg und setzt die Salpetersäure tropfenweise dem in der Salzsäure schwebenden „explosiven Rhodiumpulver" zu, so geht fast alles unter heftigem Brausen in Lösung, besonders aber, wenn das „explosive Rhodiumpulver" vorher während einiger Zeit mit Salzsäure gekocht wurde.

Um ganz sicher zu sein, dass das Verhältnis, in dem die beiden Säuren zugegen sind, hier keine Rolle spielt, wurde der Versuch mit gemessenen Mengen der beiden Säuren (in beiden Fällen 10 ccm HCl gegen 1 ccm HNO_3) wiederholt, und zwar mit dem beschriebenen Ergebnis.

Mischt man die beiden Säuren vorher, so geht fast kein „explosives Rhodium" in Lösung; es geht weniger in Lösung, je nachdem eine grössere Menge Salpetersäure zur Verwendung kommt.

Dieselben Versuche wurden wiederholt mit einer gewissen Menge explodierten Materials, das aus dem explosiven Material, das zu den soeben beschriebenen Versuchen gedient hatte, durch Erhitzen gewonnen war. Die Resultate waren ganz dieselben wie beim „explosiven Rhodium", d. h. vorheriger Zusatz von Salpetersäure machte das explodierte Material praktisch unlöslich, während es fast ganz in Lösung trat, falls man zuerst Salzsäure, dann Salpetersäure zusetzte[1]). Vorher zu-

[1]) Wie Herr Dr. Hoitsema, Generalkontrolleur der Reichsmünze hierselbst, uns freundlichst mitteilte, ist eine derartige Erscheinung auch beim Golde aus der Münzpraxis bekannt. Man setzt dem Golde zuerst Salzsäure zu, dann Salpetersäure. In Königswasser unlöslich gewordenes Gold wird durch Umschmelzen wieder löslich gemacht.

bereitetes Königswasser brachte das Material wiederum nur teilweise in Lösung.

Die von einigen Autoren vertretene Ansicht, dass „explosives Rhodium wohl, explodiertes Rhodium sich dagegen nicht in Königswasser auflöst, ist also als unrichtig zu bezeichnen, da beide Materialien sich in dieser Hinsicht völlig gleich verhalten. Hiermit fällt aber zu gleicher Zeit das letzte Argument, dass für eine hier vorliegende Allotropie genannt werden könnte.

41. Es fragt sich aber jetzt: Welches ist die Ursache, dass „explosives", bzw. „explodiertes Rhodium" nach einer Vorbehandlung mit Salpetersäure in Königswasser unlöslich wird? Es liegt auf der Hand, hier an eine Passivierung des Metalls zu denken, speziell wenn man sich überlegt, dass ein passiver Zustand des Rhodiums bereits bekannt ist. Dieser lässt sich z. B. durch Einwirkung von Salpetersäure herbeiführen[1]).

Wir haben deshalb untersucht, ob „explosives", bzw. „explodiertes" Rhodium, das mittels Salpetersäure im Königswasser unlöslich gemacht war, sich durch „Aktiverung" wieder in seinen löslichen Zustand zurückführen liess.

Zu diesem Zwecke übergossen wir eine gewisse Menge „explosiven", bzw. „explodierten" Rhodiums mit Salpetersäure. Ein Teil von jedem dieser beiden Präparate wurde abgesaugt, ausgewaschen, in kochende Salzsäure gebracht, und dann wurde tropfenweise Salpetersäure zugesetzt. Es löste sich von beiden Präparaten praktisch nichts auf.

Die andere Hälfte der mittels Salpetersäure unlöslich gemachten Präparate wurde während 24 Stunden in einer Zitronensäurelösung kathodisch aktiviert[2]). Sodann wurden die Pulver ausgewaschen: sie gingen jetzt bei der nachfolgenden Behandlung mit Königswasser beide glatt in Lösung.

Hiermit dürfte nachgewiesen sein, dass das eigentümliche Verhalten, das „explosives", bzw. „explodiertes" Rhodium Königswasser gegenüber zeigt, auf Passivierung des Materials zurückzuführen ist.

Versuche zur Darstellung des „explosiven Rhodiums" nach andern Verfahren.

42. Um ferner neue Stützen zu gewinnen für die Auffassung, dass

[1]) Vgl. Muthmann und Fraunberger, Sitz.-Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. **34**, 225 (1904).

[2]) Vielleicht liesse sich dieses Verfahren auch beim Golde anwenden. Vgl. S. 734, Fussnote.

die Explosivität des „explosiven Rhodiums" der Okklusion von Wasserstoff und Sauerstoff zuzuschreiben ist, haben wir untersucht:

1. Ob „explosives Rhodium" sich auch nach andern Verfahren als durch Extraktion einer Zink-Rhodiumschmelze mit Salzsäure darstellen liess.
2. Ob vielleicht auch auf direktem Wege aus fein verteiltem Rhodium, das nach verschiedenen Methoden gewonnen war, ein explosives Material herstellbar sei.

Wohl war die Prognose für das Gelingen derartiger Versuche nicht günstig, da bekanntlich (z. B. beim Platin) geringe Abweichungen in der Darstellungsweise grosse Unterschiede im Okklusionsvermögen zur Folge haben können; dennoch haben wir geglaubt, einige Versuche in dieser Richtung anstellen zu müssen.

A. Versuche mit Rhodiumlegierungen von andern Metallen und mit andern Säuren als Salzsäure.

43. In erster Linie haben wir die Debrayschen Versuche wiederholt, in denen aus den Zink-Rhodiumlegierungen auch mit andern Säuren als Salzsäure ein „explosives" Metall erhalten wurde. Wir behandelten eine Zink-Rhodiumschmelze mit verdünnter Schwefelsäure, bzw. mit verdünnter Salpetersäure. Die Extraktion mittels Schwefelsäure lieferte uns in zwei Versuchen jedesmal einen explosiven Rückstand. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entstand einmal ein nichtexplosiver Rückstand, ein zweites Mal ein explosiver, der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen enthielt.

Von den andern Metallen waren bisher nur Zinn und Blei ausführlicher untersucht worden. Beiläufig findet man auch über die Rückstände anderer Legierungen die Mitteilung, dass sie explosiv sind; meistens handelt es sich dabei um die Extraktion mit Salpetersäure. Hier treten dann aber Komplikationen ein, infolge der Bildung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

44. Wir haben, mit Rücksicht auf die Kostspieligkeit unseres Materials, nicht alle Versuche wiederholt und uns hauptsächlich mit den Bleilegierungen befasst. Es schien nämlich möglich, dass, falls wir hier einer analogen Erscheinung wie beim Zink gegenüberstehen, die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen hier die Rolle des Sauerstoffs übernehmen könnten. Dann müsste es auch möglich sein, bei völligem Ausschluss der Luft ein explosives Material darzustellen. Ausserdem aber würden die hier zu bestimmenden kalorischen Zahlen, auf gleiche Wassermengen umgerechnet, voraussichtlich grösser sein als die früher

bestimmten, weil der Sauerstoff dann den endothermen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entstammen würde.

45. Zur Orientierung stellten wir uns eine 1 %ige Blei-Rhodiumlegierung dar (Blei „Kahlbaum"); das Blei wurde während des Schmelzens durch Aufstreuen von Salmiak blank gehalten. Die Auflösung des Rhodiums verläuft, wie beim Zink, sehr glatt. Beim Abkühlen erstarrt aber die gebildete Chloridschicht eher als das Blei, und diese Schicht lässt sich infolgedessen nur schwer entfernen. Der Regulus wurde durch Bearbeiten mit der Kratzbürste blank gerieben, sodann in kleinere Stücke zerteilt und in Salpetersäure wechselnder Konzentrationen aufgelöst. Dabei stellte sich heraus, dass nur eine Säure, die 1 Teil Säure auf $1^1/_2$ bis 3 Teile Wasser enthält, zur Auflösung benutzt werden kann, und zwar nur, falls sie in der Wärme einwirkt. Hierbei muss für häufige Erneuerung der Säure gesorgt werden, da sich das Metall sonst mit einer Schicht von Bleinitrat bedeckt.

Die erhaltenen Rückstände wurden ausgewaschen und getrocknet in derselben Weise, wie dies oben (S. 709) beim Zink beschrieben wurde. Nur nahm das Auswaschen hier viel mehr Zeit in Anspruch, da das Bleinitrat sich nur schwer entfernen lässt. Das so erhaltene Pulver war samtschwarz. Es setzte sich aus den Flüssigkeiten in Form von Flocken ab, ganz wie die explosiven Präparate beim Zink. Beim Erhitzen explodierte es ganz aussergewöhnlich heftig, wobei sich Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entwickelten.

46. Sodann haben wir uns eine grössere Menge dieses Materials hergestellt. Die damit ausgeführten Kalorimeterversuche wurden ganz in derselben Weise präpariert, wie die oben bei den Zink-Rhodiumlegierungen beschriebenen (S. 26 ff.). Es gelang uns indes nur ein einziges Mal, einen Kalorimeterversuch auszuführen. Obwohl dieses bleihaltige „explosive Rhodium" viel heftiger explodiert als das zinkhaltige, lässt es sich nicht regelmässig mittels eines elektrischen Funkens zur Explosion bringen. Selbst wenn man während einer Minute einen Induktionsfunken von etwa $1^1/_2$ cm Länge auf das explosive Pulver spielen lässt, tritt keine Explosion ein, selbst nicht lokal. Unser Versuch ergab folgendes Resultat:

Gewicht des „explosiven Rhodiums" in g	Wasserwert des Kalorimeters nebst Inhalt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Δt	g-Kalorien pro g
2·9236	446·62	12·762°	13·123°	0·639	97·6

Wir hätten uns hier des nämlichen Verfahrens bedienen können,

mittels dessen wir das „explosive Antimon“ in gewissen Fällen zur Explosion gebracht haben, d. h. durch Verwendung einer Entzündungspastille. Da aber beim „explosiven Rhodium“ infolge der komplizierten Zusammensetzung des Materials schon viele Fehlerquellen vorhanden sind, würden neue Komplikationen die Bestimmungen ganz wertlos machen. Wir haben hier deshalb von diesem Verfahren abgesehen.

47. Wohl wurde untersucht, ob auch hier Sauerstoff erforderlich war zur Bildung des „explosiven Rhodiums“. Wir bedienten uns eines Apparats, der zu später zu beschreibenden Versuchen konstruiert worden war (Fig. 6, S. 745) und in den, mit noch grösserer Sorgfalt als früher, jeder Zutritt von Sauerstoff vermieden wurde.

Wir benutzten einen Regulus, der aus 50 g Blei und 1 g Rhodium gewonnen war. Sowohl das Wasser, wie die Salpetersäure, die zur Extraktion dienen sollten, waren vorher ausgekocht. Da es schwer hält, die auf die Legierung einwirkende Säure stark zu erhitzen, so mussten wir uns damit begnügen, etwa den zehnten Teil der Schmelze aufzulösen. Der diesem entstammende Rückstand wurde ausgewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und sodann auf dem Asbestfilter gesammelt und getrocknet. Beim Erhitzen zeigte sich, dass er deutlich explosiv war. Die Gegenwart des Luftsauerstoffs ist hier also nicht erforderlich zur Erzeugung der Explosivität.

Es wäre nun denkbar, dass wir hier einer allotropen Modifikation gegenüberständen. Dennoch ist dies, im Anschluss an unsere Erfahrungen bei den Versuchen mit Zink-Rhodium, nicht wahrscheinlich. Dass es sich beim Zink und Blei um analoge Erscheinungen handelt, ergibt sich wohl aus Debrays Versuchen. Ferner wäre es, falls man das Vorhandensein einer Allotropie annimmt, ganz unverständlich, weshalb beim Zink (mittels Salzsäure) unter Luftabschluss nicht, beim Blei dagegen (mittels Salpetersäure) wohl ein explosives Material sich bildet. Erklärt man dagegen die Erscheinung durch das Auftreten einer Okklusion, so ergibt sich das verschiedene Verhalten in beiden Fällen ohne weiteres.

48. Um festzustellen, ob auch andere Legierungen des Rhodiums explosive Rückstände zu liefern imstande sind, haben wir die ausgewählt, die sich mittels Salzsäure, bzw. Schwefelsäure extrahieren lassen.

a. Magnesium. Magnesiumpulver wurde mit Rhodiumpulver gemischt und sodann im Glasrohr in einem Wasserstoffstrom mittels eines Vierbrenners erhitzt. Das Gemisch glühte stellenweise auf, wobei man den Eindruck erhielt, dass sich tatsächlich eine Legierung bildete. Die Einwirkung des Magnesiums auf das Material des Rohres schloss längeres

Erhitzen aus. Nach dem Abkühlen wurde die gesinterte Masse in verdünnte Schwefelsäure gebracht. Der Rückstand wurde gewaschen und getrocknet. Beim Erhitzen liess sich keine Explosion beobachten. Als die Luft wieder zu dem noch heissen Pulver zutrat, beobachteten wir eine Feuererscheinung, die wohl dem Vorhandensein von okkludiertem Wasserstoff zugeschrieben werden musste. Nur eine Andeutung fanden wir, dass möglicherweise unter geeigneten Verhältnissen der Rückstand explosiv sein könnte. Derselbe hatte nämlich ein flockiges Aussehen, und gerade diese Flockenbildung nach der Einwirkung der Säure auf die Schmelze wies in ähnlichen Fällen stets auf Explosivität.

Wegen der Kostspieligkeit unseres Materiales wurden diese mehr qualitativen Versuche indes nicht verfolgt.

b. Kadmium. Kleine Stücke reinen Kadmiums wurden in der früher beim Zink beschriebenen Weise mit Rhodium zusammengeschmolzen. Das sich hier (beim Aufstreuen von Salmiak) bildende Chlorid schmilzt nicht, dennoch verläuft alles ziemlich glatt. Die Auflösung des Kadmiums in Salzsäure geht nur langsam vor sich. Der Rückstand sah dem beim Zink erhaltenen ähnlich und explodierte beim Erhitzen, wie wohl weniger heftig als beim Zink.

c. Natrium. Wir schmolzen in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom Natrium mit Rhodium zusammen. Sobald die glänzende Metalloberfläche des Natriums mit dem Rhodium in Berührung kam, wurde dies benetzt und verschwand.

Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurde sie in kleine Stücke zerteilt und in Wasser gebracht. Sie schwammen ruhig darauf herum und hinterliessen, besonders am Ende der Einwirkung, eine schwarze Spur von fein verteiltem, nicht flockigem Rhodium.

Dies war nach dem Auswaschen und Trocknen nicht explosiv.

B. Darstellung des „explosiven Rhodiums“ direkt aus Rhodium durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff.

50. Obwohl diese Versuche nicht zu einem neuen Darstellungsverfahren des „explosiven Rhodiums“ führten, müssen sie hier doch kurz erwähnt werden.

Wir arbeiteten mit:

1. einem explodierten „explosiven Rhodium“;
2. dem gewöhnlichen Rhodium von Heraeus in Pulverform;
3. einem Rhodiumschwarz, das wir durch Reduktion des Rhodiumchlorids mittels Natriumformiat dargestellt hatten, nach einem Ver-

fahren, das dem von Mond, Ramsay und Shields bei der Darstellung des Platinschwarzes befolgten ähnlich ist.

Jedes dieser drei Präparate wurde mit Zinkspänen gemischt und sodann in verdünnte Salzsäure gebracht. Nachdem das Zink sich aufgelöst hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals mit Zink in die verdünnte Säure gebracht. Dann wurden die Rückstände ganz wie das „explosive Rhodium" behandelt. Bei keinem der in dieser Weise erhaltenen Rückstände liess sich indes die typische Explosion beobachten. Wohl zeigte Nr. 1 ein starkes Aufblähen, wie es an manchen schwach explosiven Präparaten beobachtet worden war. Es ist indes darauf zu achten, dass eine geringe, beim Trocknen zurückgebliebene Menge Wasser leicht zu Fehlschlüssen führen kann. Wir haben ferner den Versuch noch einige Male mit dem explodierten Material wiederholt, konnten indes kein unzweideutiges Resultat erhalten. Schliesslich brachten wir Nr. 1 und 2 als Kathoden in eine wässerige Zitronensäurelösung. Nachdem der Strom während 8 Stunden durchgegangen war, wurden die Präparate gewaschen und getrocknet. Nr. 1 zeigte beim Erhitzen eine schwache Glüherscheinung, Nr. 2 dagegen nicht.

Die Zinklegierungen der übrigen Platinmetalle und ihr Verhalten gegen Salzsäure.

Zu gleicher Zeit mit den Rhodiumlegierungen wurden auch die der andern Platinmetalle näher studiert. Wir haben indes nur das Zink in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen, einerseits, weil nur bei diesem Metall ein gewisser Anschluss bei den vorstehend beschriebenen Beobachtungen erhalten werden konnte, anderseits aber auch, weil dadurch zu gleicher Zeit eine Bemerkung Debrays sich näher kontrollieren liess. Er sagt nämlich[1]), dass reines Platin keinen explosiven Rückstand liefert, wenn man seine Zinkschmelze in Salzsäure auflöst, dass man dagegen ein explosives Material enthält, falls das Platin 1—2% Iridium enthält. Dieser Unterschied soll seiner Aussage nach selbst so typisch sein, dass er als Reaktion auf die Reinheit des Platins benutzt werden könnte.

Unserer Auffassung nach müsste es sich hier um Platin handeln, das Wasserstoff und Sauerstoff okkludiert enthält, und das somit nicht wesentlich verschieden wäre von dem Material, das Mond, Ramsay und Shields[2]) in Händen gehabt haben. Sie berichten, dass bei ihnen

[1]) Compt. rend. **94,** 1157 (1882).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19,** 25 (1896); **25,** 657 (1898).

dann und wann auch Explosionen eintraten, ohne dass sie einen Grund dafür angeben konnten. Es lag somit auf der Hand, anzunehmen, dass auch der Rückstand, den man aus Zink-Platinlegierungen gewinnt, explosiv sein kann. Was nun die fernern Platinmetalle betrifft, so haben wir versucht, nachzuweisen, dass in den Fällen, wo Explosivität vorliegt, diese der Gegenwart okkludierten Knallgases zuzuschreiben ist.

52. Die Darstellung der verschiedenen etwa einprozentigen Legierungen wurde in der beim Rhodium (S. 709) beschriebenen Weise vorgenommen; nur das Platin, das in Drahtform angewandt wurde, musste etwa während einer Stunde geschmolzen gehalten werden.

Palladium. Wir benutzten als Ausgangsmaterial Palladiumschwamm von Johnson, Matthey & Co. in London. Der Rückstand war nicht explosiv, dennoch erscheint es nicht ausgeschlossen, dass man bei sorgfältiger Wahl der Versuchsbedingungen doch ein explosives Material erhalten würde.

Osmium. Osmiumpulver von der nämlichen Firma lieferte einen nicht explosiven Rückstand.

Platin. Das zu diesen Versuchen verwendete Platin war (in Drahtform) von Heraeus als absolut rein bezogen worden. Der schwammige, flockige Rückstand war deutlich explosiv.

Weil dieses Ergebnis sich mit Debrays Aussage (S. 740) im Widerspruch befand, haben wir den Versuch nochmals mit ganz besonderer Sorgfalt wiederholt, jedoch mit demselben Resultat.

53. Es war jetzt noch nachzuweisen, dass Sauerstoff für die Bildung dieses explosiven Materials erforderlich ist. Wir verteilten zu diesem Zwecke eine Schmelze von 1 g Platin in 40 g Zink in zwei gleiche Teile. Der erste wurde in dem auf S. 729 Fig. 5 beschriebenen Apparate unter völligem Luftabschluss extrahiert und getrocknet, während der zweite einfach an der Luft verarbeitet wurde. Jetzt stellte sich aber heraus, das beide Hälften inexplosiv waren.

Es war somit einem glücklichen Zufall zuzuschreiben, dass wir das erste Mal direkt „explosives Platin" in die Hände bekommen hatten. Wir haben dann noch untersucht, ob vielleicht die geringere Platinkonzentration oder auch die schnellere Kühlung beim Granulieren als Ursache der auseinandergehenden Resultate zu betrachten wäre. Ein Versuch mit 1 g Platin auf 120 g Zink lieferte uns einen Rückstand, dessen eine Hälfte schwach explosiv war, während die andere, damit völlig parallel verarbeitete Hälfte nicht explosiv war.

Hieraus ergibt sich wohl aufs deutlichste, dass geringe, bisher nicht kontrollierbare Nebenbedingungen bei der Behandlung zu grossen Diffe-

renzen im Verhalten der Präparate führen. Man erhält den Eindruck, dass niedere Konzentrationen besser sind, wenn es sich um das Erhalten eines explosiven Materials handelt. So gab z. B. ein Regulus 1 : 120 wiederum ein nichtexplosives Material. Ein Regulus 1 : 240, sowie dasselbe Material in granuliertem Zustande lieferte schwach explosives Platin. Da die Resultate so wechselnd waren, haben wir einen Versuch unter Luftabschluss nicht ausgeführt.

Iridium. Wir arbeiteten mit Iridiumschwamm von Johnson, Matthey & Co. in London und erhielten ein deutlich explosives Pulver.

Der Einfluss der Luft wurde wiederum studiert, indem wir die eine Hälfte eines bestimmten Regulus unter Luftabschluss, die andere Hälfte aber in der Luft verarbeiteten. Das Resultat war ganz dasselbe, wie beim Rhodium. Es wird also die Gegenwart von Sauerstoff erfordert zur Bildung „explosiven Iridiums“.

Ruthenium. Die Firma Heraeus in Hanau hatte die grosse Liebenswürdigkeit, uns 10 g ihres reinsten Metalls zur Verfügung zu stellen.

Als wir den Rückstand wie beim Rhodium in der Luft und unter Luftabschluss darstellten, fanden wir, dass in beiden Fällen „explosives Ruthen“ entstand.

54. Unsere erste Erklärung dieses Resultates war, dass auf irgend welchem Wege Luft in unsern Apparat eingedrungen war. Da wir aber keine undichte Stelle finden konnten, wurde ein neuer Versuch angestellt mit schnellerem Stickstoffstrom. Ausserdem liessen wir das Filterrohr *A* Fig. 5 mittels eines Gummischlauches unter Wasser münden. Wir erzielten aber das nämliche Resultat: es bildete sich „explosives Ruthen“.

Bei einem neuen Versuch wurden die Salzsäure und das Wasser die zum Extrahieren, bzw. zum Auswaschen dienten, und die bei unsern letzten Versuchen nicht mehr speziell luftfrei gemacht waren, sorgfältigst ausgekocht. Die Explosivität des so erhaltenen Materials blieb aber dieselbe, ja, bei einem in dieser Weise ausgeführten Versuch wurde selbst der auf dem Filterrohr mittels einer Ligatur befestigte Gummipfropfen fortgeschleudert, eine Erscheinung, die selbst beim „explosiven Rhodium“ niemals eingetreten war.

55. Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass das so verschiedene Verhalten des *Ru* einerseits, des *Rh* und *Ir* anderseits nicht einem Fehler in der Konstruktion unseres Apparates zugeschrieben werden konnte, haben wir in demselben Apparate zuerst eine Rhodium- und sofort darauf eine Ruthenlegierung untersucht. Der Rückstand des

erstern wurde nichtexplosiv, der des zweiten dagegen explosiv. Da der Stickstoffstrom ununterbrochen durch den Apparat gegangen war (für jeden Versuch etwa fünf Stunden), so konnte die Ursache der Explosivität des Ruthens nicht dem Vorhandensein (bzw. dem Eindringen) von Luft in den Apparat während des Versuches zugeschrieben werden.

Man darf also den Schluss ziehen, dass Ruthen keines Sauerstoffs bedarf, um explosiv zu werden, oder auch, dass es imstande ist, Sauerstoff aufzunehmen aus Gasgemischen, die so arm an Sauerstoff sind, dass Rhodium diesen keinen Sauerstoff mehr entziehen kann.

56. Wenn unser Stickstoffstrom tatsächlich sauerstofffrei war, so könnten wir die letzte Annahme fallen lassen. Dass unsere Kupferrolle (Fig. 5), die dazu diente, dem Stickstoff Sauerstoff, bzw. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zu entziehen, vollständig blank blieb, war kein endgültiger Beweis. Abgesehen noch von der Möglichkeit, dass vielleicht blankes Kupfer ganz geringe Spuren Sauerstoff nicht aufnimmt (es sind uns keine Versuche hierüber bekannt), könnten möglicherweise Spuren dieses Gases durch die Gummiverbindungen in den Apparat gelangt sein. Eine Untersuchung auf die Gegenwart von Sauerstoff soll in dem Kolben N stattfinden.

Als Reagens auf dieses Gas, bzw. auf Stickstoff-Sauerstoffverbindungen benutzten wir, einem Vorschlage von Herrn van Romburgh folgend, eine klare, alkalische Indigweisslösung, die durch S_{II} (Fig. 5) unter Luftabschluss in N gebracht wurde. Wir werden später beschreiben, in welcher Weise dies geschah. Zuvor war das Rohr, das den Stickstoff aus L nach N zuleitet, bis auf den Boden von N gebracht, und hatte man die Luft durch Stickstoff verdrängt. Nachdem die Indigweisslösung in N gebracht war, wurde während sechs Stunden ein ununterbrochener Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet.

Nach Verlauf einer Stunde war die Indigweisslösung noch vollständig klar, obwohl sie etwas dunkler gefärbt war, als zu Anfang. Nach zwei Stunden aber war ein deutlicher Anflug von Indigoblau vorhanden, der allmählich zunahm, und nach sechs Stunden war die ganze Flüssigkeit bläulich gefärbt.

Hieraus ergibt sich, dass der Stickstoff, den wir bisher als sauerstofffrei betrachtet hatten, tatsächlich nicht absolut sauerstofffrei war, oder, was für unsere Zwecke auf dasselbe hinauskommt, nicht absolut frei war von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Die etwa vorhandene Menge konnte freilich nur gering sein, da 1 g Indigo 61 mg Sauerstoff

entspricht, und von der ganzen aufgelösten Indigomenge ($^1/_2$ g) nur ein Teil gefällt war. Anderseits aber genügt eine sehr geringe Menge Sauerstoff, um bei ihrer Vereinigung mit Wasserstoff so viel Wärme zu entwickeln, dass das vorhandene Ruthen auf etwa 500° erhitzt wird. Es entwickeln je 16 mg Sauerstoff bei seiner Vereinigung zu flüssigem Wasser (von 0°) 69 g-Kalorien. Um das gebildete Wasser zu Dampf von 500° zu erhitzen, wären nach der (extrapolierten) Formel von Regnault 13·6 g-Kalorien erforderlich, so dass 55·4 g-Kalorien zur Verfügung bleiben, um 1·8 g Ruthen auf 500° zu erhitzen. Somit kann bereits die Gegenwart von 8 mg Sauerstoff pro Gramm *Ru* Anlass geben zu Glüherscheinungen.

57. Es wurde somit unsere Aufgabe, den Sauerstoff (bzw. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen) aufs strengste auszuschliessen. Wir durften nach Gunnings Untersuchungen[1]) nicht hoffen, eine so grosse Gasmenge, als die wir zu unsern Versuchen nötig hatten, absolut frei von den genannten Gasen zu erhalten. Das von ihm beschriebene Verfahren war für uns selbst ganz unbrauchbar. Ohne Zweifel wäre es bei dieser Sachlage am zutreffendsten gewesen, den Gasstrom über eine grössere Menge Ruthenpulver streichen zu lassen. Aber auch hier stand die Kostspieligkeit des Materials der Ausführung eines derartigen Versuchs im Wege.

58. Wir haben uns deshalb wieder der Indigweisslösung als Sauerstoff- (Stickstoff-Sauerstoffverbindungen)-absorbens zugewandt und ausserdem eine klare Lösung dieses Reagens als Indikator benutzt.

Wenn es dann auch nicht möglich ist, zu sagen, dass das verwendete Gas absolut sauerstofffrei war, so ist der noch vorhandene Sauerstoffdruck dadurch bestimmt, dass Indigweiss, in Berührung mit Sauerstoff von diesem Druck, nicht mehr oxydiert wird. Bei später eventuell anzustellenden Versuchen kann man dann diese Tatsache als Ausgangspunkt nehmen. Jedenfalls erscheint es uns, so weit wir in diesem Moment sehen, nicht möglich, dass eine Sauerstoffmenge, wie die, von der hier noch die Rede sein kann, die Explosivität des Ruthens hervorrufen könnte.

59. Wir benutzten einen Apparat (Fig. 6, S. 745), der bis zur gestrichelten Linie hinter dem Gasofen fast identisch war mit dem in Fig. 5 abgebildeten. Der Hahntrichter S_I und die Niveauvorrichtung $N_I N_{II}$ waren hier etwa 1 m höher aufgehängt, damit der hier soviel höhere Druck in den Waschflaschen überwunden werden konnte. Um eventuell vor-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **16**, 314 (1877).

handenes Stickoxyd, das von glühendem Kupfer ziemlich langsam zersetzt wird, zurückzuhalten, wurden ausser den Gaswaschflaschen F_I usw., die mit Kalilösung, bzw. mit Schwefelsäure beschickt waren, noch zwei, mit Ferrosulfatlösung gefüllte Flaschen eingeschaltet. Hinter dem Ofen, an der Stelle, wo sich die gestrichelte Linie befindet, wurde nun der in Fig. 6 abgebildete Apparat angebracht.

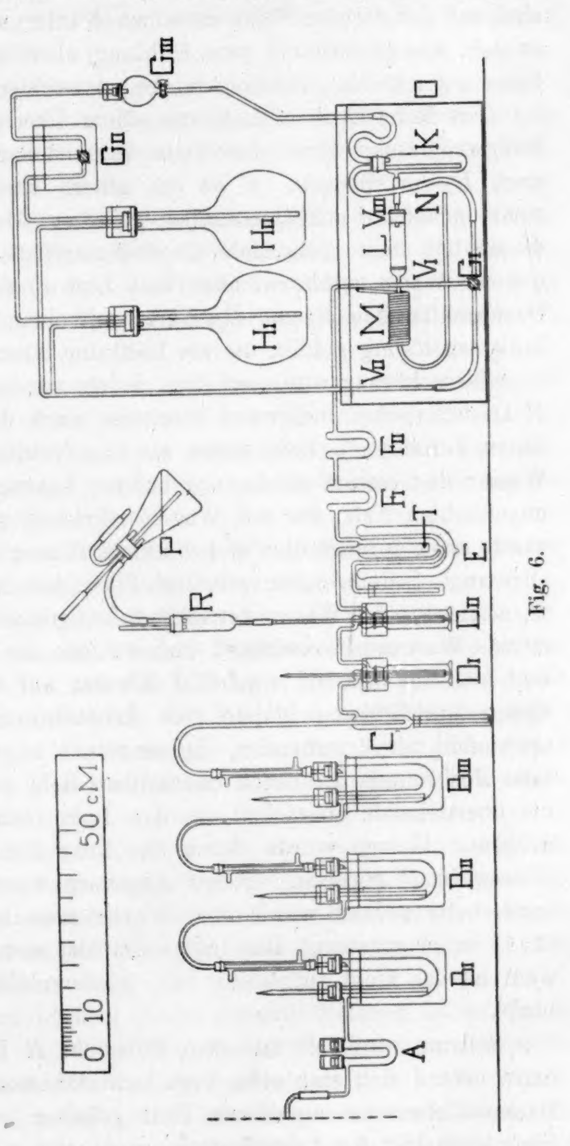


Fig. 6.

A ist ein mit Glasperlen gefülltes Rohr, das Wasser enthält. Eine Spur von Kupferchlorid, die sich im Verbrennungsrohr bildete, wurde hier festgelegt. Die drei U-förmigen Rohre *B* enthielten Glasperlen und eine Indigoküpe. Diese wurde hergestellt, indem man durch das linke, am obern Ende ausgezogene Rohr, ehe es abgeschmolzen wurde, 1 g mit Wasser angeriebenes Indigotin brachte, ferner einige ccm einer konzentrierten Ferrosulfatlösung und schliesslich eine konzentrierte Kalilösung. Zur Beschleunigung der Bildung dieser Küpe wurde das Wasser der Bechergläser, in denen die U-Röhren standen, etwas erwärmt.

Bei den ersten Versuchen wurde ebenfalls erwärmt, um eventuell gebildetes Indigoblau wieder zu reduzieren.

Um einem Wasserverlust des Inhalts der U-Röhren vorzubeugen, sind auf der rechten Seite derselben Kühler aufgesetzt. Später zeigte es sich, dass Erwärmung (bzw. Kühlung) überflüssig war; da der Apparat indes gut arbeitete, liessen wir ihn unverändert.

Das Rohr C dient dazu, um einem Überspritzen von Schaum der Indigweisslösung (bzw. des darin vorhandenen blauen Niederschlags) nach D_I vorzubeugen. C ist am untern Ende verjüngt; dieser Teil steht in einem mit Quecksilber gefüllten Glaszylinder. Indem man diesen tief stellt, liess sich die übergespritzte Flüssigkeit in sehr bequemer Weise entfernen, ohne dass Luft in den Apparat drang. Die Gaswaschflaschen D_I und D_{II} waren mit einer völlig klaren, hellgelben Indigweisslösung gefüllt, die als Indikator diente.

Diese Lösung wurde erhalten, indem wir in dem Erlenmeyerkolben P kristallinisches Indigweiss bereiteten nach dem von Binz beschriebenen Verfahren[1]). Dazu lösten wir 13 g Natriumbisulfit auf in 100 ccm Wasser und setzten zu der abgekühlten Lösung 5 g Zinkstaub und 3 g ungelöschten Kalk, der mit Wasser verrieben worden war. Die Masse wurde stark durchgerührt und die klare Flüssigkeit auf einem Saugfilter abgesaugt. Sodann gaben wir diese Flüssigkeit in den Erlenmeyerkolben P, sowie 1 g mit Wasser verriebenes Indigoblau. Die Luft in P wurde mittels Wasserstoff verdrängt; man erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden und hielt sie während etwa fünf Minuten auf Siedetemperatur. Unter diesen Verhältnissen bildete sich kristallinisches Indigweiss. P war noch nicht mit R verbunden. Indem man P in geeigneter Weise stürzte, liess sich mittels des durch das mittlere Rohr eintretenden Wasserstoffs die überstehende Flüssigkeit aus dem Rohr rechts fast vollständig fortdrücken. Sodann wurde durch das linke Rohr heisses, ausgekochtes Wasser in P gegeben. Dieses Abgiessen wurde etwa 10- bis 15 mal wiederholt; sodann wurde statt Wasser eine konzentrierte Kalilösung (1 : 1) in P gegeben. Das Indigweiss löst sich in dieser Lösung auf, während das nicht aufgelöste, bzw. wiedergebildete Indigoblau zurückbleibt.

Sodann wurde P mit dem Filterrohr R in Verbindung gesetzt; darin befand sich eine etwa 1 cm hohe Asbestschicht, die mittels eines Baumwollebausches an seinem Platz gehalten wird. Dieses Filter (die Baumwolle hält die Asbestfasern zurück) wird von einer durchlöcherten

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 406 (1900).

Porzellanplatte gestützt, wie sie in den Goochschen Tiegeln verwendet wird. Wir liessen jetzt gleichzeitig durch R von unten her Stickstoff, vom obern Ende von P her Wasserstoff durchströmen. Die Flaschen D_I und D_{II} waren vorher mittels eines Stickstoffstroms luftfrei gemacht worden.

Hatte der Gasstrom R lange genug durchspült, um auch dort alle Luft zu verdrängen, so wurde P gestürzt; der Stickstoffstrom wurde abgeschlossen, und die Indigweisslösung strömte dann unter Wasserstoffdruck durch das Filterrohr in D_{II}.

Arbeitet man vorsichtig, so ist die in D_{II} filtrierte Lösung prachtvoll klar und von hellgelber Farbe. Waren D_{II} und D_I mit der Flüssigkeit beschickt, so wurde die Verbindung von R mit D abgeschlossen und das Füllrohr von der Lampe abgeschmolzen, wie in D_I gezeichnet ist.

Wir waren somit imstande, in D_I, bzw. D_{II} zu kontrollieren, ob unser Gas sauerstofffrei war.

In T wurde das Gas getrocknet durch Abkühlung in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton, das sich in einem Weinhold-Dewarschen Vakuumgefäss befand.

Dieses Verfahren zum Trocknen des Stickstoffs bietet den grossen Vorteil, dass sich grössere Flüssigkeitsmengen dem Gase entziehen lassen, ohne dass es nötig wäre, nach jedem Versuche den Apparat auseinander zu nehmen, um ihn mit frischem Trockenmaterial zu beschicken.

Die in Form von Eis auf der Wand von T sich kondensierende Flüssigkeit läuft nach Beendigung des Versuchs, nachdem das Kühlgefäss fortgenommen ist, als Wasser ab und kann dann, indem man den zwischen D_{II} und E eingeschalteten Quecksilberverschluss öffnet, abgeblasen werden.

Indem wir dem innern Rohr von T ein grosses Lumen gaben, wurde jeglicher Verstopfung vorgebeugt. Dies war keineswegs überflüssig, denn bei weitem der grösste Teil des Eises setzte sich im obern Teil des Rohres an, gerade in der Höhe des Spiegels des Kohlensäure-Acetongemisches.

Die in der beschriebenen Weise erzielte Wirkung ist so kräftig, dass die Rohre F_I und F_{II}, die mit Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthielten, praktisch kein Wasser mehr aufnahmen.

Das völlig gereinigte und getrocknete Gas strömte nun durch den Dreiweghahn G_I, von wo aus es nach links durch das ansteigende Rohr V_{II} oben in die Kolben H_I und H_{II}, nach rechts durch V_{III} unten in das Fläschchen K strömen konnte.

In H_I und H_{II} gingen bis fast zum Boden zwei Rohre, die mit zwei Wegen des Dreiweghahnes G_{II} in Verbindung standen. Der dritte Weg dieses Hahnes führte zum Hahntrichter G_{III}. Dieser Trichter mündet in K. K besitzt ein seitliches Rohr, das mit dem Filterrohr L in Verbindung steht.

Wie in der Zeichnung (Fig. 6) angedeutet ist, ist nur das Rohr, das aus dem Gasofen herausragt, mittels einer Gummiverbindung mit dem U-Rohr A verbunden. Das liess sich kaum umgehen, da das schwer schmelzbare Glas des Verbrennungsrohres sich nicht direkt an gewöhnliches Glas anschmelzen lässt. Alle übrigen Verbindungen, bis zum Hahn G_I waren an Ort und Stelle aneinander geblasen. Dieses etwas umständliche Verfahren, wurde erfordert, um jegliche Diffusion zu vermeiden, und um ein Eindringen der Luft durch fehlerhafte Gummiverbindungen zu umgehen. Bei den U-Rohren B, wo die Vermeidung des Gebrauchs von Gummipfropfen zu grössern Komplikationen geführt hätte, haben wir uns folgenderweise zu helfen gewusst.

An die Schenkel der Röhren waren am obern Ende mittels Gummiringen, wie sie zu den Goochschen Tiegeln verwendet werden, kurze Glasmanschetten angebracht, die die Gummipfropfen um einige cm überragten. In diese Manschetten gaben wir eine konzentrierte Kochsalzlösung, so dass der Pfropfen vollständig damit bedeckt wurde.

In der nämlichen Weise verfuhren wir bei G_{II} und G_{III} (dies ist in der Zeichnung irrtümlicherweise nicht angegeben worden), während die Schliffe D_I und D_{II}, wie die Hälse der Kolben H_I und H_{II} mittels Quecksilber verschlossen waren.

Die Verbindungen des Fläschchens K mit den übrigen Teilen des Apparates, sowie die von G_I mit V_{II} mussten, wie sich sogleich ergeben wird, beweglich bleiben. Kompositionsrohr eignete sich zu diesen Verbindungen nicht, wie spezielle Versuche ergaben. Wir benutzten hier also dickwandigen Saugschlauch, brachten diesen Teil des Apparates indes in eine grössere, mit ausgekochtem Wasser gefüllte Wanne O, wodurch jegliches Eindringen von Luft ausgeschlossen war.

In der beschriebenen Weise gelang es uns denn auch, das Eindringen von Sauerstoff in den Apparat in der Weise zu beschränken, dass das während acht Stunden durchströmende Gas die Indigweisslösung völlig unverändert liess.

Dass unsere Fürsorgen nicht überflüssig waren, zeigte sich später, als, nach dem Abzapfen des Wassers in O, die Gummischläuche dort teilweise an die Luft kamen. Bereits nach einem Tage hatte sich die Indigweisslösung merklich gebläut.

Auch als bei einem andern Versuch die obere Spitze des Rohrs in D_I einen Riss zeigte, trat alsbald Blaufärbung der Flüssigkeit in D_I ein, ein Beweis, wie äusserst empfindlich unser Indikator war.

60. Die Versuche wurden nun in folgender Weise durchgeführt:

Zuerst leiteten wir während 1 bis 2 Stunden Stickstoff durch den ganzen Apparat, um die Luft zu verdrängen. Sodann wurde H_I und H_{II} mit ausgekochter, verdünnter Salzsäure, bzw. mit ausgekochtem Wasser gefüllt. N wurde abgeschlossen, die Verbindung $G_I V_{II}$ unterbrochen; durch geeignetes Drehen der Hähne G_I, G_{III} und G_{II} wurde der Stickstoffstrom via K durch H_I und H_{II} geleitet; das Gas entwich bei V_{II} unter Wasser.

H_I und H_{II} wurden nun unter fortdauerndem Durchblasen von Stickstoff erwärmt und während etwa einer Stunde schwach zum Sieden erhitzt. Sodann wurde V_{II} wiederum mit G_I verbunden. Während H_I und H_{II} sich abkühlten, füllten wir durch Umdrehen des Hahnes G_I den Raum über den Flüssigkeiten mit reinem Stickstoff.

Die Abkühlung wurde, besonders am Anfang, sehr langsam vorgenommen, um einem Unterdruck in den Kolben vorzubeugen. Hatten sich die Flüssigkeiten ganz abgekühlt, so erhöhten wir den Stickstoffdruck, was sich mittels eines Quetschhahnes in der Leitung vor dem Ofen ausführen liess. Infolgedessen stiegen die Flüssigkeiten in H_I und H_{II} in den Röhren nach G auf; sodann wurde die Säure nach G_{III} und von dort nach K gedrückt.

In K hatten wir ca. 50 g einer einprozentigen Ruthen-Zinklegierung gebracht.

In ähnlicher Weise, wie bereits auf S. 730 ff. beschrieben wurde, wurde diese Legierung nun extrahiert, durch L filtriert, und nachdem das Zink in Lösung gegangen war, schritten wir durch Drehen des Hahnes G_{II} zum Auswaschen. Nach diesen Manipulationen, die ziemlich viel Zeit in Anspruch nahmen, wurden K und L gestürzt, so dass die Glasteile aus dem Wasser hervorragten und nun mittels des Dampfmantels (M war schon vor dem Versuch an seine Stelle gebracht worden) getrocknet, wobei stets trockner Stickstoff durchgeblasen wurde.

Nachdem das Pulver in L völlig getrocknet war, wurden K und L aus der Wanne gehoben; man trocknete L schnell ab und erhitzte das Pulver (im Rohr) örtlich.

Dieser Versuch, der zweimal wiederholt wurde, lieferte beide Male „explosives Ruthen".

Wir dürfen hieraus schliessen, dass unser Ruthenmaterial auch

explosiv wird in einem Gase, dass so wenig Sauerstoff enthält, dass es eine Indigweisslösung nicht zu bläuen imstande ist.

61. Dürfen wir nun auch den Schluss ziehen, dass die Explosion nicht hervorgerufen wird durch die Vereinigung von okkludiertem Wasserstoff und Sauerstoff? Gegen einen derartigen Schluss liesse sich folgendes einwenden:

1. Wenn auch unser Stickstoff so wenig Sauerstoff enthielt, dass er eine Indigweisslösung nicht zu bläuen vermag, so könnte doch die absolute Menge Sauerstoff, die das Gas während der vielen Stunden, die der Versuch dauerte, dem Ruthen zuführt, genügen, um eine Explosion erklärlich zu machen.
2. Der Ruthen-Zinkregulus, der in K gebracht wurde, könnte vielleicht Sauerstoff enthalten haben.
3. Die Flüssigkeiten in H_I und H_{II} waren wohl ausgekocht, sie könnten aber eine genügende Menge Sauerstoff enthalten, um das Ruthen explosiv zu machen.
4. Der Sauerstoff könnte mit dem Ruthen in Berührung gekommen sein, in dem letzten Augenblick, als K und L sowie der Verbindungsschlauch in die Luft kamen.

62. A priori müssen wir zugeben, dass auf allen diesen Wegen eine Spur Sauerstoff zum Ruthen gelangt sein könnte. Es bleibt somit zu untersuchen, ob diese Mengen genügen könnten, um eine Explosion zu erklären.

Experimentell liesse sich dies nur feststellen durch eine eigens darauf gerichtete Untersuchung, die mehr dem Gebiete der „Chemie der Spuren" angehörte.

Dennoch glauben wir, auch ohne eine derartige Untersuchung schliessen zu dürfen, dass beim „explosiven Ruthen" das Vorhandensein von Sauerstoff keine Rolle spielt.

Wir gründen diesen Schluss auf folgende Überlegungen:

Ad 1. Der Sauerstoffdruck über der Indigweisslösung ist zweifellos sehr gering.

Überlegen wir, dass das Gas von den 18 Stunden, die jeder Versuch dauerte, höchstens 9 Stunden über den Ruthenregulus strömte während und nach dem Extrahieren, und dass während der ersten 3 Stunden bei der Extraktion fast kein Stickstoff und später höchstens 2·5 Liter pro Stunde verbraucht wurden[1]), so kommt man zu dem Re-

[1]) Bei diesem schnellen Gasstrom war das Trocknen zwei Stunden eher beendet als bei langsamerem Gaszufluss, und die Menge des verwendeten Gases ist somit eine geringere.

sultat, dass höchstens 15 Liter Gas über den fein verteilten Ruthenrückstand geflossen sind. Um $\frac{1}{3}$ g zur Explosion und zum Glühen zu bringen, werden wenigstens 3 ccm Sauerstoff erfordert.

Ad 2. Der Ruthen-Zinkregulus könnte vielleicht, wie dies beim Silber der Fall ist, während des Schmelzens Sauerstoff aufnehmen. Durch das Aufstreuen von Chlorammonium (siehe S. 709) würde dieser aber fortgenommen werden von dem Wasserstoff, der sich gleichzeitig entwickelt. Der einzige Sauerstoff, der somit schliesslich vorhanden sein könnte, wäre der, den das Metall nach dem Abkühlen, wie alle Stoffe, an seiner Oberfläche kondensieren könnte.

Ad 3. Durch genügend langes Auskochen lassen sich alle Gase entfernen; wurde der Stickstoffstrom beim Auskochen während einiger Zeit unterbrochen, so hörte man bereits nach einer halben Stunde den bekannten Klang des Wasserhammers, was uns den Beweis lieferte, dass höchstens nur noch Spuren Luft zugegen waren. Das Durchleiten von Stickstoff beschleunigt bekanntlich das Auskochen der Luft.

Ad 4. Diese Möglichkeit ist hier nur vollständigkeitshalber angeführt. Es kamen ja die dickwandigen Gummischläuche nur während etwa 5 Minuten in die Luft.

Zusammenfassung.

1. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Ursache der Explosivität zu finden, die die meisten Platinmetalle aufweisen, wenn sie nach einem bestimmten Verfahren gewonnen worden sind.

2. Die Rückstände, die man erhält nach Einwirkung von Salzsäure auf die Zinklegierungen des Rhodiums, Iridiums (S. 742), Ruthens (S. 742) sind explosiv; beim Platin ist die Explosivität in hohem Masse abhängig von Einflüssen, die man nicht ganz in der Hand hat (S. 741). Von Palladium und Osmium liessen sich keine explosiven Rückstände darstellen (S. 741).

3. Auch die Rückstände von Rhodium, das mit einigen andern Metallen legiert war, wurden auf ihre Explosivität untersucht. Nur beim Kadmium haben wir Explosivität beobachten können (S. 739).

4. Das „explosive Rhodium" verliert seine explosiven Eigenschaften ohne Explosion, wenn es während längerer Zeit auf nicht zu hohe Temperaturen erwärmt wird (S. 712).

5. Das Erhitzen des (nicht mit Säure behandelten) Regulus hat keinen Einfluss auf die Explosivität des Rückstandes[1]).

[1]) Speziell dazu angestellte Versuche haben dies ergeben. Wir haben dieselben indes der Kürze halber hier nicht aufgeführt. Vgl. Th. Strengers, De explosieve Platinametalen, Dissertation Utrecht 1907, S. 67.

6. Das Zink, das im „explosiven Rhodium“ vorhanden ist, lässt sich daraus nicht mittels Salzsäure entfernen (S. 715). Wir stehen hier einer „festen Lösung“ gegenüber.

7. Das „explosive Rhodium“ enthält Wasserstoff und Sauerstoff (S. 716 ff.).

8. Schliesst man die Luft sorgfältig ab während der Darstellung des „explosiven Rhodiums“, so erhält man einen nicht explosiven Rückstand (S. 728 ff.). Dasselbe ist der Fall beim Iridium (S. 742). Ruthen liefert stets, auch beim sorgfältigsten Ausschluss der Luft, ein explosives Material (S. 742 ff.).

9. Die Rückstände von Rhodium-Bleilegierungen, die mittels Salpetersäure extrahiert worden sind, enthalten Stickoxyde und sind stets explosiv, auch wenn sie unter völligem Luftabschluss dargestellt werden (S. 736 ff.).

10. Die Wärmemenge, die sich bei der Explosion des „explosiven Rhodiums“ entwickelt, ist von derselben Grössenordnung wie die, die sich berechnen lässt unter der Annahme, dass die Explosion hervorgerufen wird durch die Vereinigung des im „explosiven Rhodium“ okkludierten Wasserstoffs und Sauerstoffs (S. 723 ff.).

11. Sowohl das „explosive“ wie das „explodierte“ Rhodium gehen in Lösung, falls zuerst Salzsäure, dann Salpetersäure zugesetzt wird; setzt man diese Säuren in umgekehrter Reihenfolge zu, so lösen sich die beiden Präparate nicht auf (S. 734 ff.).

12. Mittels kathodischer Aktivierung in einer Zitronensäurelösung wird der unlösliche (passive) Zustand in beiden Fällen aufgehoben (S. 735 ff).

13. Das Auflösungsvermögen in Königswasser steht demnach in keinem Zusammenhang mit der Explosivität (S. 735 ff.).

14. Alle auch von ältern Autoren beobachteten Erscheinungen lassen sich erklären durch die Annahme, dass die „explosiven Platinmetalle“ Wasserstoff und Sauerstoff okkludiert enthalten, dass letztere sich bei der Explosion zu Wasser vereinigen, und dass Rhodium in Berührung mit Salpetersäure passiv wird.

15. Die von Bunsen und Debray gemachte Annahme, dass es sich beim „explosiven Rhodium“ um das Auftreten einer allotropen Modifikation dieses Metalles handelt, wird nach den vorstehend beschriebenen Versuchen hinfällig.

16. Beim „explosiven Ruthen“ bleibt diese Möglichkeit vorderhand bestehen; eine Fortführung der Untersuchungen nach dieser Richtung erscheint wünschenswert.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1907.

Autoren-Register zu Band LVIII, LIX, LX und LXI.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LVIII, LIX, LX und LXI.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.



Fig 1. Trocken.



Fig. 2. Feucht.



Fig. 3. Trocken.



Fig. 4. Feucht.

Die Fig. 3 zeigt nicht den schwachleuchtenden unteren Teil der Flamme. Die Films selbst aber zeigen ihn in nahezu derselben Intensität wie die Aufnahmen an feuchten Gasen (Fig. 2 und 4).

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

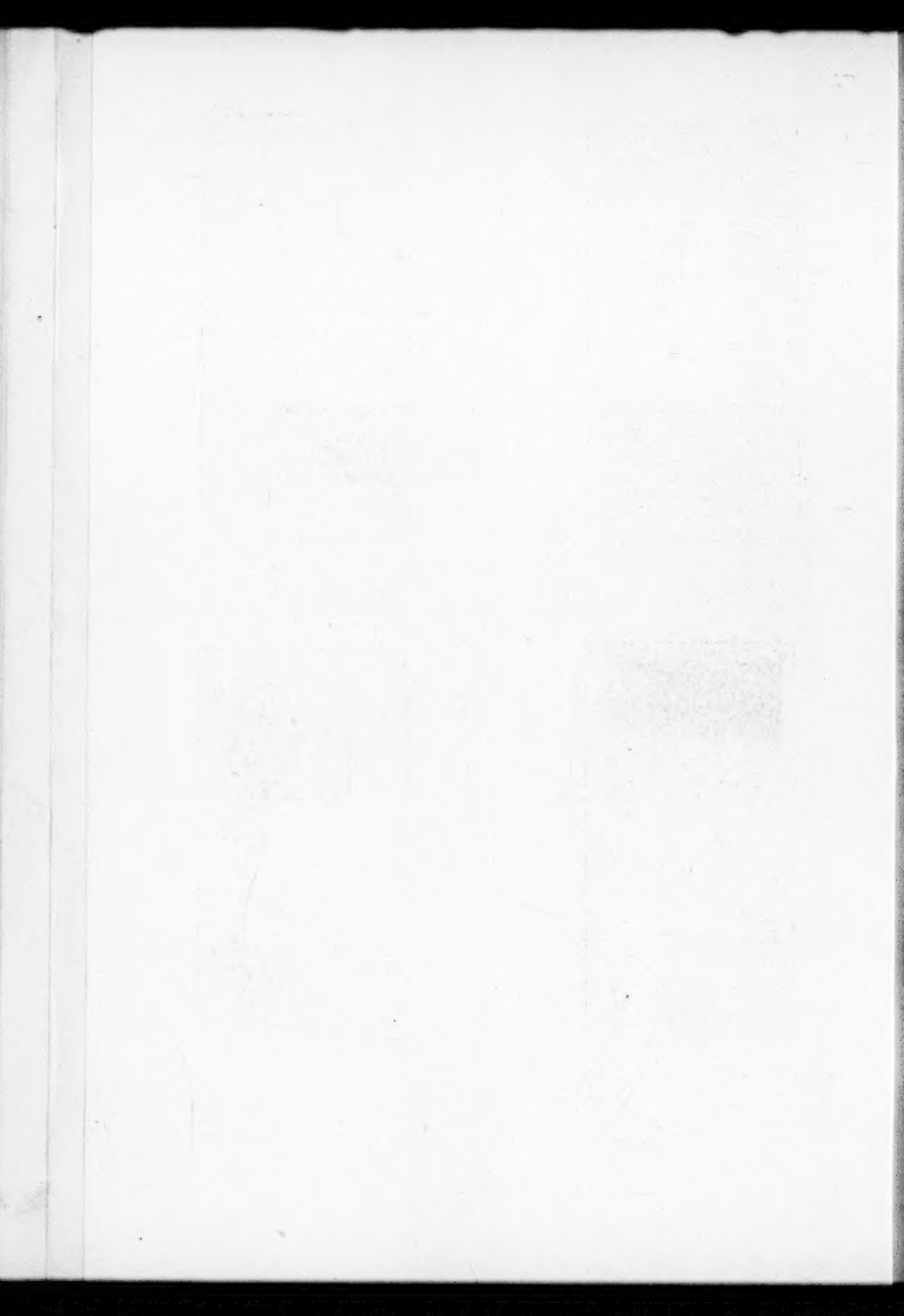




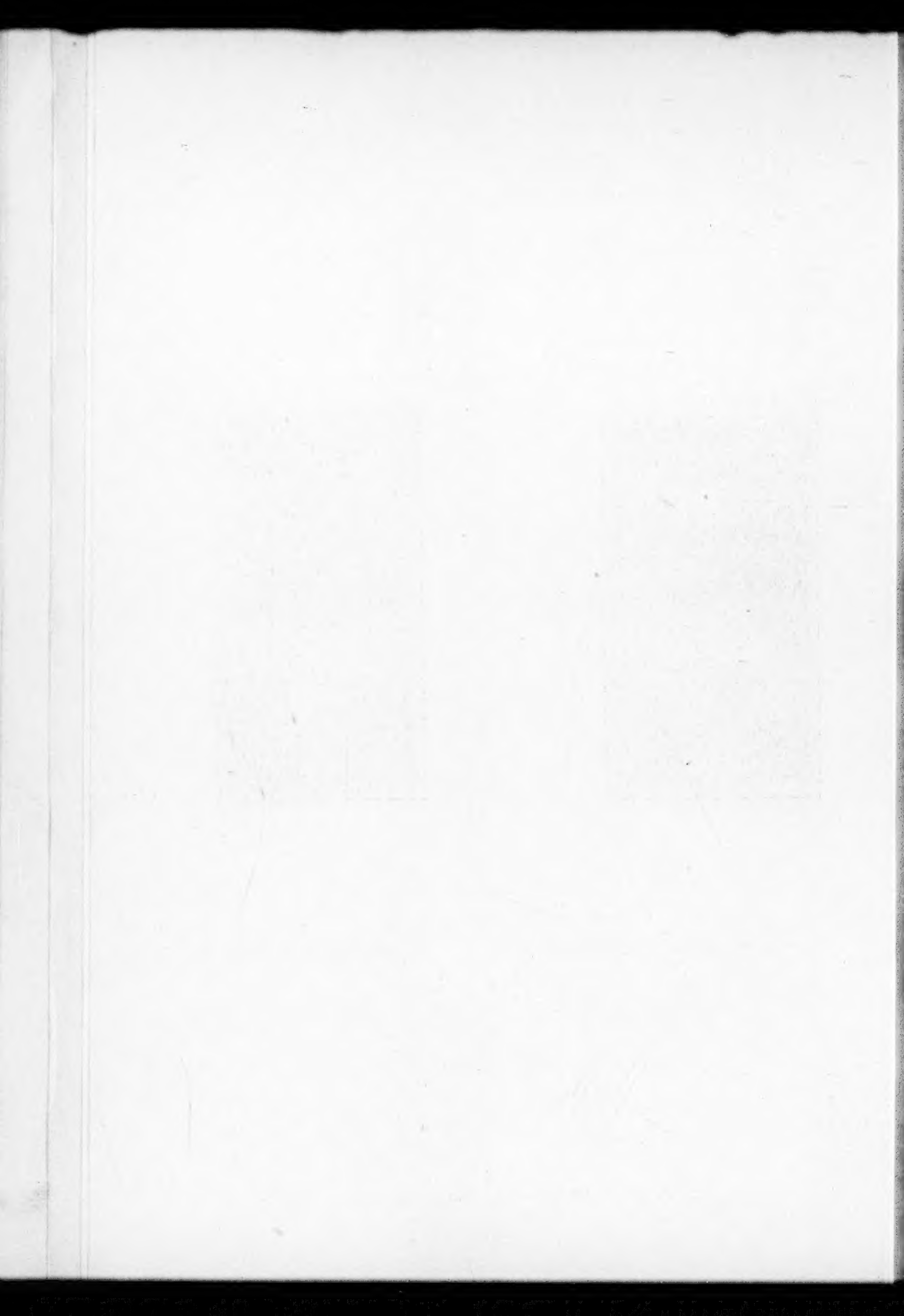
Fig. 5. Trocken.



Fig. 6. Feucht.

Die Fig. 5 zeigt nicht den schwachleuchtenden unteren Teil der Flamme.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



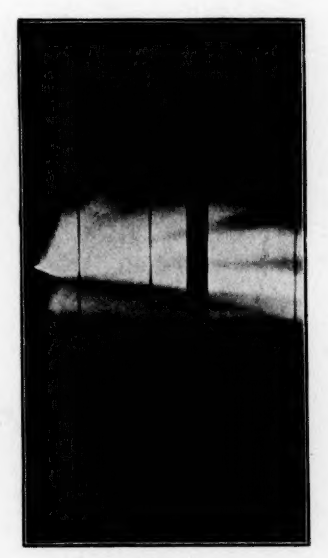


Fig. A.



Fig. B.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.